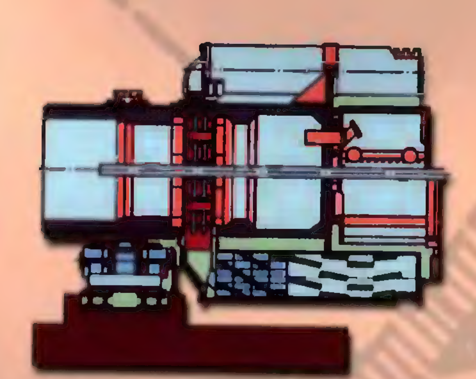
СРЕДНЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ОБЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

Л.М. Сулименко



УЧЕБНИК

СРЕДНЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Л.М. СУЛИМЕНКО

ОБЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

УЧЕБНИК

*Допущено
Государственным комитетом Российской Федерации
по строительству и жилищно-коммунальному комплексу
в качестве учебника для студентов средних специальных
учебных заведений, обучающихся по специальности 2508
«Производство тугоплавких неметаллических
и силикатных конструкций и изделий»*

Москва
ИНФРА-М
2004

УДК 546.284(07)
ББК 35.41я723
С 89

Рецензенты:
Профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, доктор технических наук И.Я. Гузман
Технический директор ОАО «Щуровский цемент», кандидат технических наук В.К. Ларионов
Директор Лобненского техникума строительной индустрии и предпринимательства Н.И. Ермолаев

Сулименко Л.М.
Общая технология силикатов: Учебник. – М.: ИНФРА-М, 2004. – 336 с. – (Среднее профессиональное образование).

ISBN 5-16-002109-4

Рассмотрены основы кристаллографии, минералогии и петрографии, виды сырья, используемого в различных отраслях силикатной технологии, и общие теоретические положения производства силикатных материалов и изделий. Изложены основы технологии вяжущих материалов, керамики и огнеупоров, стекла, показаны особенности их структуры и свойств. Описана технология производства изделий на основе минеральных вяжущих материалов, керамических масс, расплавленной стекломассы. Приведены сведения по технике безопасности и охране труда при производстве силикатных материалов и изделий, охране окружающей среды.

Учебник предназначен для студентов средних специальных учебных заведений, обучающихся по специальности «Производство тугоплавких неметаллических и силикатных материалов и издвлий».

ББК 35.41я723

ISBN 5-16-002109-4

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Общая технология силикатов» написан в соответствии с Государственным образовательным стандартом и программой по дисциплине «Общая технология силикатов» специальности 2508 «Производство тугоплавких неметаллических и силикатных материалов и изделий». Преподавание данного курса ведется в тесной взаимосвязи с другими общепрофессиональными и специальными дисциплинами.

В учебнике рассмотрены основы кристаллографии, минералогии и петрографии различных видов силикатного сырья, теоретические положения производства силикатных материалов и изделий. Изложены основы технологии вяжущих материалов и изделий, керамики и стекла. При ограниченности объема учебника он достаточно информативен, а доступность изложения материала позволит пользоваться им и заводским работникам.

Учебник написан доктором технических наук, профессором Л.М. Сулименко, глава 1 – кандидатом технических наук доцентом О.П. Бариновой.

Авторы благодарят рецензентов И.Я. Гузмана, В.К. Ларионова, Н.И. Ермолаева за ценные замечания и рекомендации, способствовавшие повышению качества книги.

ВВЕДЕНИЕ

Производство изделий из керамики и стекла зародилось еще на заре цивилизации. Их изготовление тогда было сродни скорее искусству, чем технологии. Например, возраст изделий из обожженной глины, найденных в раскопках, датировался более 15000 лет, а первые промышленные изделия из керамики появились по всей видимости в Египте более 5000 лет назад. Стеклоделие возникло примерно в 3–4 тысячелетии до нашей эры (н. э.). По возрасту «моложе всех» технология производства вяжущих материалов – гипса позднее извести, но и ее корни уходят примерно за 2–3 тысячи лет до н. э.

То, что жизнь людей тесно связана с силикатными материалами, неудивительно, так как в основе их получения лежит самое распространенное в природе сырье. Содержание в земной коре кремнезема SiO_2 – более 12%, кроме того, он входит в состав алюмосиликатов, составляющих в свою очередь еще 75% земной коры. В природе семейство силикатов насчитывает более 500 видов минералов. К этому перечню человек добавил существенное количество новых искусственно синтезированных материалов. Их основными структурными элементами наряду с SiO_2 служат оксиды алюминия, кальция, магния, натрия, калия, бора и других, а в качестве сопутствующих присутствуют почти все элементы таблицы Д.И.Менделеева. Содержание каждого оксида в отдельных материалах меняется от малых долей до нескольких десятков процентов (так, в кварцевом стекле содержание SiO_2 может достигать 99,9%).

Общие свойства силикатных материалов – высокая механическая прочность, огнестойкость, химическая стойкость – объясняются высокой долей ковалентных связей и полимерным строением силикатов. Изменение химико-минералогического состава и условий термической обработки позволяют получать материалы с существенно отличающимися свойствами, и предназначенные для различных областей применения . Однако при всем многообразии состава и свойств силикатные материалы могут быть разделены на три большие группы: минеральные вяжущие вещества, керамика и стекло.

Минеральными вяжущими веществами называют порошкообразные материалы, образующие при смешении с водой пластичную, удобоукладываемую массу, затвердевающую со временем в прочное камневидное тело.

Получают их тепловой обработкой определенных видов сырья с последующим тонким помолом продукта обжига. Вяжущие свойства (способность к гидравлическому твердению) объясняются присутствием либо оксидов кальция и магния, либо более сложных соединений – силикатов, алюминатов кальция и др. По существу вяжущее вещество – это полуфабрикат. Главная его ценность в том, что тесто на его основе способно со временем склеивать в монолит зерна заполнителя. На этом основано получение бетонов и строительных растворов и практически все современное строительство.

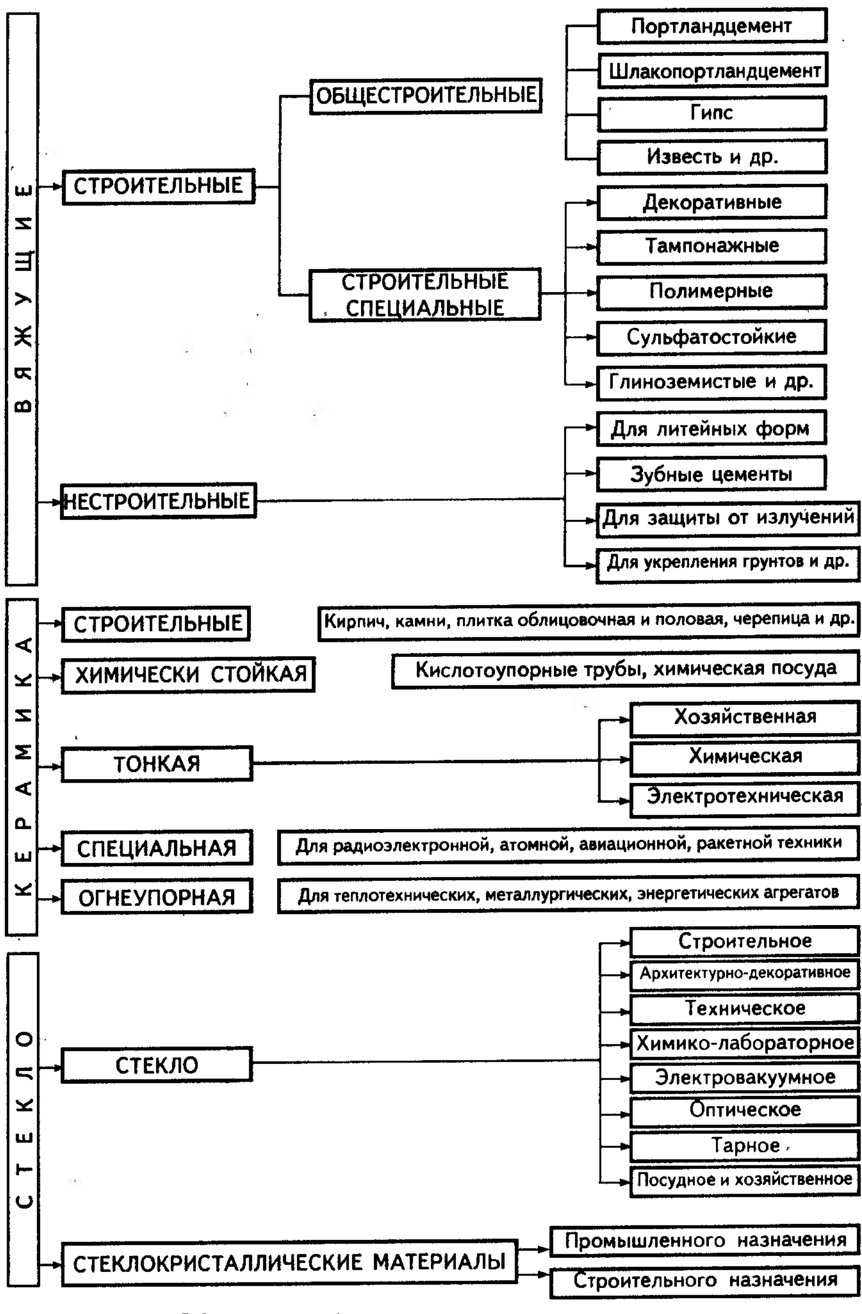
Керамика. Первоначально под термином «керамика» (от греческого «керамос» – глина, гончарное искусство) называли изделия, изготовленные из природных глин. В наши дни границы этого понятия значительно расширились. В современном понимании «керамика» – это изделия и материалы с камнеподобными свойствами, которые они приобретают в процессе технологической переработки минерального сырья (как глинистого, так и других видов) путем формования, сушки и спекания при высоких температурах.

Ценные физико-технические свойства керамики обеспечиваются высокой плотностью камня, в котором стекловидная фаза склеивает в монолит высокопрочные кристаллы силикатов, алюминатов, алюмосиликатов кальция, магния и других соединений.

Стеклом называют все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплавов независимо от их химического состава и температурной области затвердевания, и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел; при этом процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное обратим.

Расплавы стекол затвердевают, не кристаллизуясь, и без выделения скрытой теплоты кристаллизации. Их температура понижается непрерывно, а вязкость постепенно нарастает до такой величины, при которой стекла приобретают механические свойства твердых тел, оставаясь при этом аморфными.

В отличие от кристаллических веществ, стекла не обладают строго упорядоченной, геометрически симметричной структурой – кристаллической решеткой т.д. В стекломассе ионы не успевают перегруппироваться в правильную кристаллическую решетку, они строятся лишь в отдельные внутренние группы, обладающие ближним порядком. Эти группы несимметрично связаны между собой в разветвленный каркас, что и определяет специфику свойств стекла.



Общая классификация силикатных материалов

Без силикатных материалов невозможно представить нашу жизнь. Распространенность сырья, относительная простота технологии в сочетании с высокими физико-техническими свойствами получаемых изделий – механической прочностью, тугоплавкостью, термостойкостью – обеспечили ведущее место силикатных материалов не только в быту и строительстве, как это было тысячи лет назад, но и в самых современных областях техники: авиации, космонавтике, электронике, радиотехнике, атомной энергетике и др. Широту спектра использования силикатных материалов наглядно характеризует их общая классификация.

В последние годы в промышленности строительных материалов наблюдается стабильный рост по всем основным видам продукции. В 2002 г. по сравнению с 1999 г. производство керамической плитки для внутренней облицовки стен возросло на 62%, санитарных керамических изделий – на 33%, цемента – на 32%, сборного железобетона на 14%, асбестоцементных изделий – на 12%, листового стекла – на 16%.

1. ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ПЕТРОГРАФИИ

ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

В зависимости от внутреннего строения различают кристаллические и аморфные твердые тела.

Кристаллическими называют твердые вещества, образованные из геометрически правильно расположенных в пространстве материальных частиц – ионов, атомов или молекул. Упорядоченное, закономерное их расположение образует в пространстве кристаллическую решетку – бесконечное трехмерное периодическое образование. В ней выделяют узлы (отдельные точки, центры тяжести атомов и ионов), ряды (совокупность узлов, лежащих на одной прямой) и плоские сетки (плоскости, проходящие через любые три узла). Геометрически правильная форма кристаллов обусловлена прежде всего их строго закономерным внутренним строением. Сетки кристаллической решетки соответствуют граням реального кристалла, места пересечения сеток – ряды – ребрам кристаллов, а места пересечения ребер – вершинам кристаллов. Большинство известных минералов и горных пород, в том числе и каменные строительные материалы, представляют собой кристаллические твердые тела.

Все кристаллы имеют ряд общих основных свойств.

Однородность строения – одинаковость узора взаимного расположения атомов во всех частях объема его кристаллической решетки.

Анизотропность – различие физических свойств кристаллов (теплопроводность, твердость, упругость и другие) по параллельным и непараллельным направлениям кристаллической решетки. Свойства кристаллов одинаковы по параллельным направлениям, но неодинаковы по непараллельным.

Способность самоограняться, т.е. принимать форму правильного многогранника при свободном росте кристаллов.

Симметричность – возможность совмещения кристалла или его частей определенными симметрическими преобразованиями, соответствующими симметрии их пространственных решеток.

Аморфными или минералоидами называют твердые тела, характеризующиеся беспорядоченным, хаотичным (как в жидкости) расположением слагающих его частиц (атомов, ионов, молекул), например, стекла, смолы, пластмассы и пр. Аморфное вещество отличается изотропностью свойств, отсутствием четко выраженной температуры плавления и естественной геометрической формы.

Изучение кристаллических форм минералов показало, что мир кристаллов отличается симметрией, хорошо наблюдаемой в геометрической форме их огранки.

Симметричным считается объект, который может быть совмещен сам с собой определенными преобразованиями: поворотами, отражениями в зеркальной плоскости, отражением в центре симметрии. Геометрические образы (вспомогательные плоскости, прямые линии, точки), с помощью которых достигается совмещение, называются элементами симметрии. К ним относятся оси симметрии, плоскости симметрии, центр симметрии (или центр инверсии).

Центром симметрии (обозначение С) называется особая точка внутри фигуры, при проведении через которую любая прямая встретит на равном от нее расстоянии одинаковые и обратно расположенные части фигуры. Плоскостью симметрии (обозначение Р) называется воображаемая плоскость, которая делит фигуру на две равные части так, что одна из частей является зеркальным отражением другой. Осью симметрии называется воображаемая прямая линия, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол повторяются одинаковые части фигуры.

Наименьший угол поворота вокруг оси, приводящий к такому совмещению, называется элементарным углом поворота оси симметрии «a». Его величина определяет порядок оси симметрии «n», который равен числу самосовмещений при полном повороте фигуры на 360° ($n = 360/a$). Оси симметрии обозначаются буквой L с цифровым индексом, указывающим на порядок оси – L_n. Доказано, что в кристаллах возможны только оси второго (L_2), третьего (L_3), четвертого (L_4) и шестого порядков (L_6). Оси третьего L_3, четвертого L_4 и шестого L_6 порядка считают осями высшего порядка.

Инверсионно-поворотной (или инверсионной) (обозначение L_{in}) называют воображаемую линию, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол с последующим отражением в центральной точке фигуры, как в центре симметрии, фигура совмещается сама с собой. Для кристаллов показано, что возможно лишь существование инверсионных осей следующих порядков L_{i1}, L_{i2}, L_{i3}, L_{i4}, L_{i6}. Полная совокупность элементов симметрии кристал-

лического многогранника называется видом симметрии. Существует всего 32 класса симметрии (табл.1.1). Каждый из них характеризуется своей формулой симметрии. Она состоит из записанных в ряд элементов симметрии кристалла в следующем порядке: оси симметрии (от высших порядков к низшим), плоскости симметрии, центр симметрии. Например, формула симметрии куба имеет вид $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ (три оси четвертого порядка,четыре оси третьего порядка,шесть осей второго порядка, девять плоскостей симметрии, центр симметрии).

По симметрии и кристаллографическим направлениям 32 вида симметрии делятся на три категории: низшую, среднюю, высшую. Кристаллы низшей категории – наименее симметричные с ярко выраженной анизотропией свойств, не имеют осей симметрии выше второго порядка. Для кристаллов средней категории характерно наличие главной оси, совпадающей с осью симметрии порядка выше, чем 2, т.е. с осью 3, 4 или 6-го порядка, простой или инверсионной. Для кристаллов высшей категории обязательно присутствие четырех осей 3-го порядка. Три категории подразделяются на 7 сингоний. Сингония объединяет кристаллы с одинаковой симметрией и имеющие одинаковое расположение кристаллографических осей. В низшую категорию входят триклинная, моноклинная и ромбическая сингонии, в среднюю – тригональная, тетрагональная и гексагональная, в высшую – кубическая.

Порядок внутренней структуры кристаллов, наличие в ней трехмерной периодичности расположения материальных частиц обуславливает правильную внешнюю форму кристаллов. Каждому минералу присуща своя определенная форма кристаллов, например, кристаллы горного хрусталя имеют вид шестигранных призм, ограниченных шестигранными же пирамидами. Кристаллы каменной соли, пирита и флюорита часто встречают в виде хорошо развитых кубических форм. Простая форма кристаллического многогранника – это совокупность равных (по форме и размеру) граней, связанных между собой его элементами симметрии. Комбинированная форма – это многогранник, ограненный двумя или несколькими простыми формами. Установлено всего 47 простых форм: в низшей категории – 7 простых форм, в средней – 25, в высшей – 15. Взаимное расположение граней в пространстве определяют по отношению к координатным осям и некоторой исходной грани, используя кристаллографические символы. Каждая простая форма или комбинация простых форм описывается совокупностью символов, например, для куба символы – шести его граней: (100), (010), (001), (100), (010)и 001).

Таблица 1.1

КАТЕГОРИИ, СИНГОНИИ, ВИДЫ И ФОРМУЛЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ

Категория	Сингония	Виды симметрии						
		примитивный	центральный	планальный	аксиальный	планаксиальный	Инверсионно-примитивный	Инверсионно-планальный
Низшая	Триклинная	1 L_1	2 C					
	Моноклинная			3 P	4 L_2	5 L_2PC		
	Ромбическая			6 $L_2 2P$	7 $3L_2$	8 $3L_2 3PC$		
Средняя	Тригональная	9 L_3	10 L_3C	11 $L_3 3P$	12 $L_3 3L_2$	13 $L_3 3L_2 3PC$		
	Тетрагональная	14 L_4	15 L_4PC	16 $L_4 4P$	17 $L_4 4L_2$	18 $L_4 4L_2 5PC$	19 L_{i4}	20 $L_{i4} 2L_2 2P$
	Гексагональная	21 L_6	22 L6PC	23 $L_6 6P$	24 $L_6 6L_2$	25 $L_6 6L_2 7PC$	26 $L_{i6}=L_3P$	27 $L_{i6} 3L_2 3P = L_3 3L_2 4P$
Высшая	Кубическая	28 $4L_3 3L_2$	29 $4L_3 3L_2 3PC$	30 $4L_3 3L_2 6P$	31 $3L_4 4L_3 6L_2$	32 $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$		

Минералы , характеризующиеся кристаллическим строением, имеют определенный тип кристаллической решетки, частицы в которых удерживаются химическими связями. Исходя из представлений о валентных электронах, выделяют четыре основных типа химической связи: 1) ионная или гетерополярная (минерал–галит), 2) ковалентная или гомеополярная (минерал–алмаз), 3) металлическая (минерал– золото), 4) молекулярная или ван-дер-ваальсовая. Характер связи влияет на свойства кристаллических веществ (хрупкость, твердость, ковкость, температуру плавления и пр.). В кристалле возможно присутствие одного типа связи (гомодесмическая структура), или несколько типов (гетеродесмическая структура).

Реальный состав и структура минералов имеют отличия от идеальных, выраженных в химических формулах и структурных схемах минералообразования. Их вариации рассматривают в рамках теоретических понятий о полиморфизме и изоморфизме. **Полиморфизм** – преобразование структуры химического соединения без изменения его химического состава под влиянием внешних условий (температуры, давления, кислотности среды и пр.). Различают переходы двух видов: обратимые – энантиотропные (различные модификации SiO_2: кварц – тридимит – кристобалит) и необратимые – монотропные (модификации *C*: графит – алмаз). Если такой переход происходит с сохранением формы кристаллов первичного минерала, то возникают псевдоморфозы. Другая разновидность полиморфизма – политипия – вызвана сдвигом или поворотом идентичных двумерных слоев, приводящих к образованию структурных разновидностей. **Изоморфизм** – изменение химического состава минерала (замена одного иона или ионной группировки на другой ион или группу ионов) при сохранении его кристаллической структуры. Необходимое условие таких замещений – близость химических свойств и размеров замещающих друг друга ионов. Существует изовалентный (замещающие друг друга ионы или атомы имеют одинаковую валентность) и гетеровалентный (замещающие ионы имеют разную валентность, но электронейтральность структуры при этом сохраняется) изоморфизм. Химические соединения переменного состава, образующиеся в результате изоморфизма, называют твердыми растворами. В зависимости от механизма образования выделяют твердые растворы замещения (один сорт ионов частично замещается другим), внедрения (в пустоты структуры–интерстиции–внедряются дополнительные ионы) и вычитания (часть узлов кристаллической решетки свободны). Изоморфные замещения в твердых растворах разделяют на полные и ограниченные (вхождение примесей в кристаллическую структуру в определенных пределах). Степень замещения зависит от сходства химических свойств и размеров ионов, а также термодинамических условий формирования твердого раствора: чем ближе химические свойства и меньше относительная разница ионных радиусов, и выше температура синтеза, тем легче образование изоморфных твердых растворов.

Кристаллическое твердое тело характеризуется определенным расположением материальных частиц в пространстве или структурным типом (рис.1.1). Кристаллы, принадлежащие к одному структурному типу, одинаковы с точностью до подобия; поэтому для описания указывают структурный тип и параметры (размеры) кристаллической решетки. Наиболее распространены следующие структурные типы: для простых веществ характерны структурные типы меди, магния, алмаза (рис.1.1а) и графита (рис.1.1б); для бинарных соединений типа АВ– структурные типы $NaCl$ (рис.1.1в), $CsCl$, сфалерита ZnS, вюрцита ZnS, никелина $NiAs$, для бинарных соединений типа AB_2– структурные типы флюорита CaF_2, рутила TiO_2, корунда Al_2O_3, перовскита $CaTiO_3$, шпинели $MgAl_2O_4$.

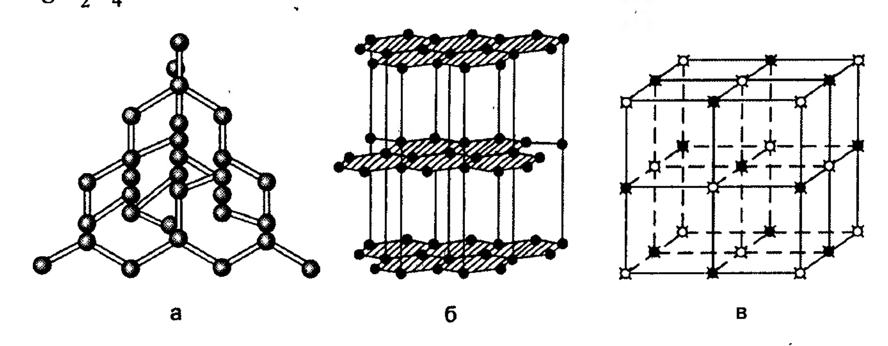


Рис.1.1 Кристаллические решетки: а) алмаза, б) графита, в) каменной соли

Основы минералогии

Земная кора состоит из различных горных пород, включающих, в свою очередь, один или несколько минералов. К числу крупнейших потребителей минерального сырья относится промышленность строительных материалов, использующая песок, гравий, глину, каолин, асбест, гипс, диатомит и трепел, полевошпатовое сырье, графит, слюду, тальк, волластонит, многие другие минералы и горные породы, а также промышленные отходы и попутные продукты – золы, шлаки, отходы обогащения металлических руд и углей.

Горные породы состоят из минералов. Минералы – это природные химические соединения преимущественно кристаллической структуры, образовавшиеся на Земле как результат геологических и геохимических процессов. На сегодняшний день науке известно около 3800 минеральных видов и разновидностей, 98% которых имеют кристаллическое строение. Изучением минералов занимается наука минералогия.

Минералы в природе встречаются как в виде отдельных кристаллов, так и в виде сростков и агрегатов. При диагностике минералов их внешний облик является одним из характерных признаков. Важная характеристика отдельных кристаллов – габитус – облик кристалла, формируемый гранями преобладающей простой формы. Кристаллы одного и того же вещества могут отличаться по габитусу в зависимости от условий кристаллизации. Сростки кристаллов могут быть представлены как закономерными, так и незакономерными агрегатами. К первым относятся двойники, а также параллельные и эпитаксические сростки; ко вторым: а) друзы, или щетки– группы кристаллов, имеющих общее основание; б) сферолиты – кристаллические стяжения с радиально-волокнистым строением; в)натечные формы (гроздевидные или почковидные); г) зернистые агрегаты, сложенные кристаллами неправильной формы или зернами; д)землистые агрегаты – рыхлые, иногда порошковидные скопления.

Диагностику минералов осуществляют по ряду свойств, наиболее важными из которых являются: цвет, цвет черты, блеск, прозрачность, спайность, излом, твердость, плотность, хрупкость, вязкость, ковкость, магнитность, вкус, запах.

Цвет минералов. Окраску минералов делят на три группы: 1) идиохроматическая (собственная), 2) аллохроматическая (зависящая от примесей), 3) псевдохроматическая (случайная). Для некоторых минералов цвет – определяющее свойство, связанное с одним из главных входящих в состав минерала элементов, например, малахит $Cu_2CO_3(OH)$ – всегда зеленый, лазурит $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ – голубой, родонит $MnSiO_3$ – розовый. Многие минералы состоят из химических элементов, не дающих характерной окраски, т. е. бесцветны. Их окрашенные разновидности имеют аллохроматическую окраску, обусловленную примесями ионов элементов – хромофоров: *Fe*, *Mn*, *Cu*, *Cr*, *Co*, *Ni* и *V*, присутствие которых даже в малых количествах способно вызвать интенсивную окраску минералов. Например, ярко-зеленая окраска изумрудов обусловлена примесями хрома и ванадия в берилле, а пурпурную окраску аметиста приписывают незначительным примесям железа в кварце. В минералах, не содержащих примесей хромофорных ионов, причиной окраски могут быть также структурные дефекты, вызываемые или изменяемые облучением, нагревом. Так, рентгеновское облучение превращает минералы бесцветного кварца в дымчатый, но при последующем нагреве до 400°С они снова становятся бесцветными. Окраска ряда силикатов обусловлена присутствием в их структуре анионных группировок: Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}(лазурит). Механические примеси также могут приводить к окрашиванию бесцветных минералов: кварц может быть зеленым из-за механической примеси хлорита; кальцит – черным от примеси марганца или графита.

Цвет черты – цвет тонкого порошка минерала, оставляющего черту при трении образца о шероховатую поверхность фарфоровой пластинки («бисквита»). Цвет черты характерен в основном для непрозрачных рудных минералов. Он может быть белым, черным, коричневым, вишневым, желтым, серым. Для минералов этот признак постоянен.

Блеск – способность минерала отражать свет поверхностями свежего скола. По характеру блеска минералы делятся на две большие группы: а) с металлическим и б) с неметаллическим блеском. Неметаллический блеск в свою очередь имеет несколько разновидностей: алмазный – яркий, искрящийся (алмаз *C*, киноварь *HgS*); стеклянный (кварц SiO_2, флюорит CaF_2), перламутровый (тальк $Mg_3[Si_4O_{10}]\ (OH)_2$), шелковистый (селенит $CaSO_22H_2O$), восковой (халцедон SiO_2), матовый (пиролюзит MnO_2).

Прозрачность. Минералы делят на прозрачные (горный хрусталь SiO_2, исландский шпат $CaCO_3$), полупрозрачные, просвечивающиеся в тонких слоях (опал $SiO_2\ nH_2O$) и непрозрачные,т.е. не пропускающие свет (графит *C*, пирит FeS_2,и др.).

Спайность – способность минералов раскалываться или расщепляться по определенным плоскостям с образованием более или менее гладких поверхностей. Она может быть: а) совершенная – поверхности раскола минерала по спайности зеркально гладкие (кальцит $CaCO_3$, галенит *PbS,* галит *NaCl*), или минералы расслаиваются на чешуйки (графит *C*, слюда, асбест): б) средняя – поверхности раскола в основном ровные, но без блеска, причем допустимы отдельные неровности (нефелин $(KNa)[AlSi_3O_8]$); в) несовершенная – минерал раскалывается по параллельным плоскостям с неровной поверхностью.

Излом – поверхность раскола минерала, прошедшая не по спайности. Различают типы излома: раковистый излом (кварц SiO_2), ровный, неровный, занозистый (игольчатые минералы); ступенчатый (полевые шпаты).

Твердость – степень сопротивления минерала механическому воздействию. Для определения относительной твердости минералов используют шкалу Мооса – набор минералов, соответствую-

щих 10 классам твердости (табл.1.2), в котором более твердый образец оставляет царапину на менее твердом.

Таблица 1.2

ШКАЛА ТВЕРДОСТИ МООСА

Класс	Минерал	Хим. формула	Класс	Минерал	Хим. формула
1	Тальк	$Mg_3\{Si_4O_{10}\}(OH)_2$	6	Ортоклаз	$(K,Na)\{AlSi_3O_8\}$
2	Гипс	$CaSO_4{*}2H_2O$	7	Кварц	SiO_2
3	Кальцит	$CaCO_3$	8	Топаз	$Al_2SiO_4(OH,F)_2$
4	Флюорит	CaF_2	9	Корунд	Al_2O_3
5	Апатит	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$	10	Алмаз	C

Самородные элементы, за исключением алмаза, обычно – мягкие, платина (Тв. = 4 – 4,5) и железо (Тв. = 4,5) достаточно твердые. Соединения тяжелых металлов (серебра, меди, свинца, висмута и ртути) – мягкие (Тв.< 4). Большинство сульфидов и сульфосолей относительно мягки, хотя у дисульфида железа – пирита – Тв. 6–6,5. Галогениды, карбонаты и сульфаты обычно мягкие. Фосфаты обладают промежуточными значениями твердости (Тв ≈ 5). Безводные силикаты чаще всего твердые (Тв. = 5.5 – 8), а водные силикаты (слюды, цеолиты) мягче. Оксиды, как правило, твердые, а гидроксиды – мягкие.

Плотность. Относительной плотностью называется число, показывающее, во сколько раз данное вещество тяжелее или легче равного ему объема дистиллированной воды при +4°С. Она варьируется от 1 (вода) до 21,5 (платина). Все минералы делят на три группы: легкие с плотностью до 2,5 г/см^3 (гипс $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, сера S, галит $NaCl$); средние с плотностью от 2,5 до 4,0 г/ см^3 (большинство силикатов, карбонатов и кварц SiO_2); тяжелые с плотностью больше 4 г/см^3 (пирит FeS_2 и др.).

Минералы могут состоять из одного химического элемента (сера, алмаз, графит, золото и др.), либо нескольких (кварц, кальцит, полевой шпат и др.). Из всего многообразия минералов наиболее часто встречаются так называемые породообразующие минералы, которым обязаны рождением горные породы. К ним относятся кварц, полевые шпаты, слюды, пироксены, амфиболы, карбонаты, сульфаты.

В основу современной классификации минералов положены два основных признака: химический состав и структура. Соответственно, все известные минералы делят на следующие группы: 1) самородные элементы; 2) сульфиды (сернистые соединения); 3) галогениды (галоидные соединения); 4) оксиды и гидроксиды; 5) соли кислородных кислот (силикаты, нитраты, карбонаты, сульфаты, хроматы, молибдаты и вольфраматы, фосфаты, арсенаты и ванадаты, бораты).

Самородные элементы – самородное золото, серебро, медь, платина, графит, алмаз, сера и др. Известно около 45 минералов, состоящих из одного химического элемента, но в строении земной коры они составляют по массе всего 0,1%.

Сульфиды – соединения различных элементов с серой. Среди них встречаются руды, содержащие свинец, медь, цинк, молибден и др.

Галогениды – соли галоидоводородных кислот, например галит (поваренная соль), флюорит (плавиковый шпат) и др.

Оксиды и гидроксиды. – соединения различных элементов с кислородом (оксиды) и соединения с кислородом и гидроксильной группой OH (гидроксиды). Среди них различают: оксиды (гидроксиды) кремния (группа кварца) и оксиды (гидроксиды) металлов. Кварц (и его разновидности) SiO_2 – наиболее распространенный минерал в земной коре и входящий в состав почти всех генетических типов горных пород. В группу оксидов и гидроксидов металлов входят ряд важнейших рудных минералов – магнетит (магнитный железняк), гематит (красный железняк), корунд, хромит (хромистый железняк) и др.

Соли кислородных кислот – силикаты, сульфаты, карбонаты, фосфаты и др. Важнейшие карбонаты – кальцит $CaCO_3$, доломит $MgCO_3{\cdot}CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$ и др. Среди фосфатов практическое значение имеет апатиты $Ca_5(PO_4)_3Cl$ и $Ca_5(PO_4)_3F$ и близкий к нему по составу фосфорит. Важнейшие сульфаты – гипс $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, ангидрит $CaSO_4$ и др.

Силикаты – наиболее распространенные в земной коре породообразующие минералы, чрезвычайно сложные по химическому составу и кристаллической структуре . В их состав входят – *Si*, *Na*, *Ca*, *Mg*, *Al*, *Fe*, *Li*, *O* и др. Силикаты и алюмосиликаты составляют примерно одну треть известных минералов, а по массе около 87% всей земной коры. В основе кристаллической структуры силикатов лежит анионная тетраэдрическая группировка $(SiO_4)^{4-}$ кремнекислородный тетраэдр (рис. 1.2). В центре кремнекислородного тетраэдра располагается атом кремния, а в его вершинах ионы кислорода. Анионная группировка $[SiO_4]^{-4}$ имеет четыре свободные валентные связи, благодаря чему может присоединять ионы *Na*, *Ca*, *Mg*, *Al*, *Fe*, *Li*. Щелочные и щелочноземельные ионы не входят в кремнекислородный мотив, а объединяют мотивы и нейтрализуют заряд. В некоторых силикатах часть ионов крем-

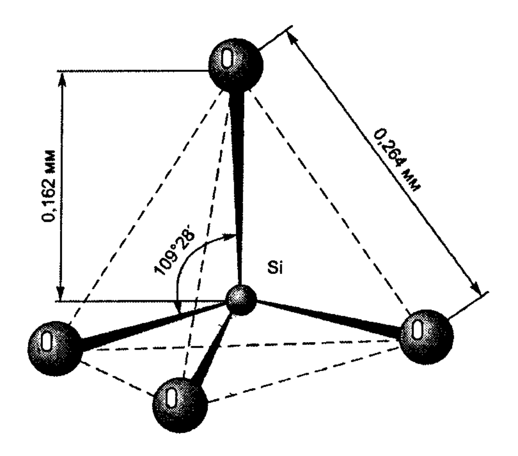


Рис. 1.2. Тетраэдр SiO_4^{4-}

ния замещается ионами алюминия, такие соединения называют алюмосиликатами. Все силикаты по типу формирования структуры подразделяют на островные, кольцевые, цепочечные, слоистые и каркасные. Островные силикаты, например оливин $(MgFe)_2SiO_4$, гранаты, имеют структуру из изолированных тетраэдров.

В цепочечных силикатах (гиперстен $(MgFe)_2Si_2O_6$) тетраэдры соединены в непрерывные цепочки . В ленточных силикатах (роговая обманка $Ca_2Na(MgFe)_4(AlFe)(SiAl)_4O_{11}2(OH)_2$) тетраэдры, соединяясь, образуют обособленные ленты. Слоистые или листовые силикаты (мусковит $KAl_2AlSi_3O_{10}(OH, F)_2$) имеют структуру в виде непрерывного слоя тетраэдров. В каркасных силикатах (кварц SiO_2, ортоклаз $KAlSi_4O_8$) при сцеплении кремнекислородных тетраэдров через все четыре вершины возникает каркасная структура.

Основы петрографии

Петрография– наука о горных породах. Она изучает минеральный и химический состав, происхождение (генезис) горных пород, условия их залегания и взаимоотношения с другими породами, а также изменение с течением геологического времени. Горные породы, слагающие земную кору, представляют собой минеральные агрегаты, т.е. состоят из определенного сочетания минералов. Известно около 1000 различных видов горных пород. Они могут быть мономинеральными (каолиновые глины, кварцевые пески и др.) и полиминеральными (граниты, нефелиновые

сиениты и др.). Минеральный состав каждой горной породы одинаков и имеет определенные породообразующие составляющие. Химический состав породы зависит от того, из каких минералов она состоит.

Каждая горная порода образуется в определенных геологических условиях. В зависимости от происхождения все горные породы разделяют на три группы: магматические, осадочные и метаморфические.

Магматические горные породы образуются при остывании сложного силикатного расплава, или магмы, в недрах земли (глубинные породы) или на ее поверхности (излившиеся). **Осадочные** горные породы – результат накопления и преобразования продуктов разрушения ранее возникших горных пород, а также накопления остатков организмов и продуктов их жизнедеятельности.

Метаморфические горные породы обязаны своим происхождением изменению магматических или осадочных пород, преимущественно в глубоких частях земной коры под действием высокой температуры, давления и химических агентов (растворов и газов). При метаморфизации породы изменяется её структура, текстура, минеральный, а часто и химический состав. Метаморфизм может быть общим (региональным), когда он охватывает большие площади, и местным (или контактным) – в зонах соприкосновения горной породы с магмой. На долю магматических и метаморфических пород приходится около 95 масс%., а на долю осадочных – только 5 масс%. Тем не менее именно осадочные породы покрывают земную поверхность (около 75% ее площади).

Горные породы различают между собой по внешним признакам: структуре, текстуре, минеральному составу, цвету, твердости и другим физико-механическим свойствам.

Структуру (строение) горной породы определяют ее состояние (кристаллическое, аморфное), взаимное расположение породообразующих минералов, их размеры, форму и др.

Среди магматических пород выделяют структуры кристаллические, стекловатые, порфировые (стекловатая масса, в которой рассеяны крупные кристаллы породообразующих минералов). Структуры пород осадочного происхождения характеризуются величиной обломков, или зерен, слагающих породу: грубообломочные (щебень), среднеобломочные (пески), тонкообломочные (глины) и др. Метаморфические горные породы сложены часто листоватыми, пластинчатыми и чешуйчатыми минералами, поэтому основным внешним признаком служит не структура, а текстура горной породы.

Текстура– это особенности сложения горной породы. Выделяют текстуры слоистые, полосчатые, сланцеватые (порода раскалывается на мелкие пластинки или плитки), при неоднородном составе возникают пятнистые текстуры и др.

Цвет горных пород зависит от цвета слагающих их минералов. Светлоокрашенные минералы (кварц, натриевые и калиевые полевые шпаты, гипс, кальцит и др.) обусловливают светлую окраску породы – серые или красноватые граниты, белые известняки, светло–желтые или бурые песчаники. Темноцветные породообразующие минералы (железосодержащие силикаты и алюмосиликаты) окрашивают породы в темные (темно-серые, темно-зеленые, черные) тона – базальты, оливиниты и др. Наиболее распространенные минералы–красители осадочных горных пород – оксиды и гидроксиды железа, окрашивающие осадочные породы в желтые, бурые и красно-бурые тона.

Твердость – также определяющий признак горной породы. Различают породы твердые (порода оставляет царапину на стекле), средние (не оставляет царапины и не царапается ногтем) и мягкие (на породе остается царапина, или она растирается пальцами).

Магматические горные породы по содержанию (% масс.SiO_2) делят на 1) ультракислые (выше 75) ; 2) кислые (75–65); 3) средние (65–52); 4) основные (52–45) и 5) ультраосновные (менее 45). К особой группе пород относят щелочные породы, содержащие повышенное количество щелочей (среднее содержание Na_2O–8–16%масс., K_2O-3-5%масс.). По происхождению различают глубинные, излившиеся и жильные магматические породы, а также продукты вулканической деятельности. Минеральный состав глубинных пород изменяется от ультракислых до ультраосновных. Ультракислые и кислые породы (аплиты и граниты) содержат кварц (30–40%масс.), в средних породах (диоритах) его содержание значительно ниже, а в основных и ультраосновных (габбро и перидотиты) кварц отсутствует. В ультракислых и кислых породах встречают калиевые и натриевые полевые шпаты. По мере уменьшения содержания кремнезема в породе возрастает количество темноцветных железосодержащих силикатов и алюмосиликатов (амфиболов, пироксенов, оливинов). В полевых шпатах возрастает содержание кальциевой составляющей, эти минералы приобретают темный цвет.

Таким образом, основные и ультраосновные породы имеют окраску темно-серой до черной. Содержание (% масс.) темноцветных минералов в кислых породах 5–10, средних 15–25, основных 35–40 и ультраосновных 40–100.

Для силикатной промышленности представляют особый интерес ультракислые породы, в которых присутствует кварц и *K–Na*–полевые шпаты с низким содержанием слюды: аплиты, аляскиты, пегматиты.

Осадочные горные породы образовались в верхних частях земной коры и на ее поверхности под действием атмосферных агентов (солнце, вода, ветер) и микроорганизмов. Они образуют три генетических группы: а)обломочные породы, состоящие из продуктов механического и химического разрушения горных пород; б)глинистые породы, состоящие также из продуктов механического и химического разрушения горных пород; в)химические и хемобиогенные породы, сформировавшиеся за счет выпадения солей из растворов, а также в результате жизнедеятельности организмов, их последующего отмирания и накопления.

В обломочных осадочных (щебень, галька, пески) в зависимости от величины и формы обломков выделяют: грубообломочные, средние или песчаные, мелкообломочные или пылеватые породы.

Среди рыхлых грубообломочных выделяют угловатые и окатанные породы различных размеров: а) глыбы–угловатые, валуны–окатанные – обломки диаметром более 200 мм, б) щебень – угловатые, галька – окатанные – обломки от 10 мм. Горную породу, представляющую собой сцементированные угловатые обломки, называют брекчией, сцементированные окатанные обломки – конгломератом.

В среднеобломочных рыхлых породах выделяют пески грубозернистые, крупнозернистые, среднезернистые и мелкозернистые. Сцементированные пески называют песчаниками.

В мелкообломочных породах выделяют алеврит крупнозернистый и мелкозернистый. Сцементированные алевриты называются алевролитами.

Глинистые породы (пелиты) – распространенные и широко используемые в промышленности строительных материалов осадочные породы. Глины образуются при переносе и осаждении глинистых минералов; они состоят из тончайших частиц размером менее 0,01мм. Глины содержат в основном минералы – каолин, монтмориллонит, а также гидрослюды, зерна кварца, полевого шпата, нередко органические вещества. Чистые разновидности глин встречаются среди континентальных пород: каолинитовые (огнеупорные) и монтмориллонитовые (отбеливающие) глины. Уплотняясь, глины переходят в аргиллиты – прочные горные породы, не размокающие в воде.

Химические и биохимические породы формируются в водоемах и на суше в результате химических процессов, жизнедеятельности

и отмирания животных и растений. Химические и биохимические породы связаны между собой, часто имеют смешанное происхождение, Это позволяет объединять их в одну группу и классифицировать по химическому составу. Карбонатные породы представлены известняками, мелами и доломитами. Известняки состоят из минерала кальцита, мел – из мельчайших раковин фораминифер, их обломков и тонких зерен кальцита. Доломиты образуются путем химического осаждения или воздействия магнийсодержащих растворов на известковые осадки и породы и состоят из одноименного минерала. Мергель – осадочная порода, смешанного глинисто-карбонатного состава. Кремнистые породы представлены водным кремнеземом (опал). Среди них выделяют: диатомит – органогенного происхождения, трепел – коллоидно–химического происхождения, опока – твердая кремнистая порода с раковистым изломом, образованная при перекристаллизации и цементации диатомита и трепела. Галоидные и сернокислые породы возникают при выпадении соединений из пересыщенного раствора. Наиболее распространены из галоидных: каменная соль, состоящая из минерала галита, а из сульфатных: гипс, ангидрит, и мирабилит, или глауберова соль. Железистые породы образуются в морях, озерах, болотах и состоят из оксидов, гидроксидов и карбонатов железа. Фосфоритовые породы – это различные осадочные породы – пески, песчаники, известняки, обогащенные фосфатом кальция. Каустобиолиты – биогенные горные породы и важнейшие полезные ископаемые. Среди них выделяют породы угольного ряда – торф, бурый уголь, каменный уголь, антрацит, сапропелиты, отличающиеся друг от друга степенью разложения органического вещества и содержанием углерода, породы битумного ряда – нефть и др.

Метаморфические горные породы возникают в результате метаморфизма магматических, осадочных, иногда метаморфических пород под влиянием высокой температуры, большого давления и воздействия газовых и жидких растворов, выделяющихся из магматических очагов. Для метаморфических пород характерна преимущественно полнокристаллическая структура со сланцевой, полосчатой, реже массивной текстурой. В них содержатся минералы, свойственные магматическим и осадочным породам, а также возникает ряд специфичных минералов: при низкотемпературном метаморфизме – серпентин, тальк, хлориты, при высокотемпературном – дистен, силлиманит, ставролит и т.д.

Для силикатной технологии наиболее распространены и представляют промышленный интерес следующие метаморфические породы.

Глинистые сланцы – породы, соответствующие начальным стадиям метаморфизма осадочных глинистых пород. *Кристаллические сланцы*– полукристаллические метаморфические породы, возникшие при перекристаллизации(в твердом состоянии) как осадочных пород (парасланцы), так и магматических (ортосланцы). *Хлоритовые сланцы*– в значительной степени состоят из чешуек хлорита и некоторого количества кварца. *Тальковые сланцы* – мягкие, жирные на ощупь породы из талька с примесью кварца, хлорита и слюд. *Роговообманковые сланцы* включают роговую обманку и полевые шпаты. *Гнейсы* возникают при более высокой степени метаморфизма осадочных (парагнейсы) и магматических (ортогнейсы) пород. Их текстуры разнообразны: сланцевые, полосчатые, очковая, массивная. *Кварциты* формируются при перекристаллизации песков и песчаников. Железистые кварциты иногда образуют крупные месторождения железных руд. *Роговики*– контактно-метаморфические породы, имеющие плотное мелкозернистое сложение, образуются при перекристаллизации песчано-глинистых, реже других пород при контакте с интрузиями (глубинными магматическими породами). *Мраморы* образуются при перекристаллизации известняков; состоят из зерен кальцита, реже – доломита.

2. СЫРЬЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

2.1. Сырье для производства силикатных материалов

При всех принципиальных отличиях стекла, керамики и вяжущих материалов их получение в основном базируется на одних и тех же видах сырья, меняется лишь их количественное соотношение в сырьевых шихтах. Так, кварцевый песок – главный компонент силикатных бетонов автоклавного твердения, а в технологии керамики – это добавка-отощитель. Карбонатные породы – основное сырье при производстве цемента, в то время как для стекла – это всего лишь один из нескольких компонентов. Глина – основа производства традиционной керамики и важнейший компонент сырьевой смеси для производства цемента и т.д.

В силикатной технологии используется огромное число различных веществ и соединений, отличающихся по происхождению, химическому и минералогическому составу, объемам применения. По происхождению сырье можно разделить на три группы: природное, техногенное (побочные продукты металлургии, энергетики, химии), синтетическое (специально синтезируемые вещества – применяются в основном в технической керамике и стеклоделии). В наибольших объемах используется природное сырье.

Основные его виды по химико-минералогическому составу можно разделить на 5 групп: кремнеземистое, алюмосиликатное, карбонатное, глиноземистое, сульфатное сырье (рис. 2.1). Большинство видов сырья используется во всех трех ветвях силикатной технологии. Однако каждая из них предъявляет к конкретному сырью свои специфические требования.

КРЕМНЕЗЕМИСТОЕ СЫРЬЕ

Кварцевый песок – основной компонент стекольной шихты и известково-кремнеземистых вяжущих, как добавка вводится в керамические массы и в цементные сырьевые смеси. Это продукт раз-

Природное сырье

Кремнеземистое	Алюмосиликатное	Карбонатное	Глиноземистое	Сульфатное
Песок кварцевый [В, К, С]	глины [В, К]	известняк [В, К, С]	нефелин [К, С]	гипс [В]
кварцит [В, К, С]	глинистый сланец [В, К]	мел [В, К, С]	боксит [В]	ангидрит [В]
диатомит [В]	каолин [К, С]	доломит [В, К, С]		тенардит [В, С]
опока [В]	суглинки [В, К]	магнезит [В, К, С]		
трепел [В]	перлит [В, К]	мергель [В, К, С]		
	туф [В]			
	трасс[В]			
	пемза [В]			
	пегматиты [К, С]			

Техногенное сырье

Черной металлургии	Цветной металлургии	Энергетики	Химической промышленности
доменные шлаки [В, К, С]	металлургические шлаки [В]	топливные шлаки [В]	фосфогипс [В]
	фосфорные шлаки [В, К]	золы [В, К, С]	
	нефелиновый шлам [В]		

Рис.2.1. Класификация сырьевых материалов в силикатной технологии (область применения: В – вяжущие материалы, К – керамика, С – стекло)

рушения горных пород, состоящих в основном из зерен кварца, отличающийся высоким содержанием SiO_2, малым количеством примесей и мелкозернистостью. Пригодность песков для стекловарения определяется их химическим и зерновым составом. Основное требование – высокая степень его чистоты : содержание SiO_2 в стекольных песках составляет 98,5–99,8 %. Примесями в песках часто являются Fe_2O_3, CaO, MgO и другие, при этом наиболее вредными являются Cr_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3, которые окрашивают стекло и снижают его светопропускание. Предельное содержание красящих примесей в песке определяется видом изделий.

Песок состоит из зерен размером 0,1–2 мм. Наиболее пригодны для стекловарения пески со средним размером зерен от 0,15 до 0,4 мм, при этом количество зерен с размером более 0,8 и менее 0,1 мм должно быть минимальным.

Кварциты используются в керамических массах, для изготовления огнеупоров, фарфора и фаянса. Это плотные горные породы, сложенные преимущественно из округлых зерен кварца, сросшихся между собой (кристаллические кварциты) или сцементированных аморфной кремнекислотой (цементные кварциты). Высокая плотность породы уменьшает в ней количество примесей.

Диатомит, опока, трепел применяются как активные минеральные добавки к цементу и извести. Это осадочные горные породы,

сложенные в основном опалом, представляющим собой водную аморфную кремнекислоту. Содержание SiO_2 в среднем 70–85%, но может достигать 98%; Al_2O_3 – 5–13%, CaO – 2–6%, MgO – до 3%, содержание оксида железа колеблется от долей процента до 5–10%, содержание воды – 3–13%. Эти породы, как правило, рыхлые, обладают малой плотностью и высокой пористостью. Они состоят либо из органических остатков (диатомит), либо из глобул неорганического происхождения (трепел, опока). Диатомит на 70–98% состоит из опала, в трепеле наряду с опалом присутствует халцедон, а опока представляет собой продукт перекристаллизации диатомита и трепела и отличается повышенной плотностью.

АЛЮМОСИЛИКАТНОЕ СЫРЬЕ

Глины – основное сырье керамического производства и важнейший компонент портландцементной сырьевой смеси. Они представляют собой осадочные тонкообломочные горные породы, состоящие в основном из глинистых минералов каолинитовой, монтмориллонитовой и гидрослюдистой групп. Отличительное свойство глин – их высокая пластичность, обусловленная слоистым строением кристаллических решеток глинистых минералов. Внутри отдельных слоев между ионами существуют прочные ковалентная и ионная связи, а связь между отдельными пакетами осуществляется за счет слабых остаточных сил. Эта особенность строения обуславливает способность глинистых минералов расщепляться на тонкие частицы с размерами менее 0,01 мм, самопроизвольно диспергировать в воде, набухать за счет вхождения молекул воды в межслоевое пространство. Глины имеют различный минералогический состав даже в пределах одного месторождения. В тех случаях, когда они содержат значительное количество обломочных пород в виде песка, щебня и гальки, требуется их предварительное обогащение.

Минералогический состав глин представлен преимущественно гидратами алюмосиликатов и кварцем. Их химический состав колеблется в широких пределах: SiO_2 – 45–80%, Al_2O_3 – 10–40%, H_2O – 3–15%. В небольших количествах в глинах могут присутствовать кальций, магний, натрий, калий, железо и другие, которые входят как в структуру глинистых минералов, так и в состав примесей глинистой породы – полевых шпатов и слюд. При обжиге труднее всего вступают во взаимодействие крупнокристаллические включения, поэтому содержание фракций более 0,2 мм не должно превышать 10%.

Для керамики важнейшее свойство глин – их способность к спеканию. Она зависит от количества в глине минералов-плавней, ее дисперсности и вида основного глинистого минерала. У обычных тонкодисперсных глин, содержащих 4–6% плавней, температурный интервал интенсивного спекания составляет 100–150°С. Особенно высокие требования предъявляют к огнеупорным глинам для строительной, технической керамики и огнеупорных материалов. Они состоят в основном из кремнезема и глинозема (не менее 26%) и очень небольшого количества плавней – оксидов железа, кальция, магния, щелочных металлов. С увеличением содержания Al_2O_3 и уменьшением содержания плавней огнеупорность глин и изделий на их основе повышается.

Глинистые сланцы – это плотные породы, образованные из глин в результате полиморфизма. Они отличаются от глин большей плотностью и твердостью, а также меньшей пластичностью и набухаемостью.

Каолины – важнейшее сырье для производства тонкой керамики (фарфора, фаянса), а также входят в состав стекольных шихт. Основной глинистый минерал – каолинит ($Al_2O_3 2SiO_2 2H_2O$). От каолиновых глин, имеющих близкий минералогический состав, каолины отличаются крупнокристаллическим строением и меньшей пластичностью.

Суглинки используют для производства строительной керамики, а также в составе цементных сырьевых шихт. Это среднепластичная осадочная глинисто-песчаная порода, в которой содержание глинистых частиц достигает 10–30%.

Полевые шпаты в керамических массах играют роль плавня, а в стекольных шихтах обеспечивают повышение механической прочности и химической стойкости стекла. По химическому составу они представляют собой алюмосиликаты щелочных металлов и кальция. Калиевые полевые шпаты ($K_2O\,Al_2O_3\,6SiO_2$) – ортоклазы и микроклин имеют крупнокристаллическую структуру, натриевые полевые шпаты ($Na_2O\,Al_2O_3\,6SiO_2$) – альбиты – мелкозернистые массы, кальциевые полевые шпаты ($CaO\,Al_2O_3\,2SiO_2$) называются анортитами, известково-натриевые полевые шпаты (плагиоклазы) имеют характерное пластинчатое строение кристаллов. Наиболее качественное керамическое тело получают при применении ортоклазов. Однако их месторождения ограничены, поэтому чаще используют смешанные калий-натриевые, кальций-натриевые шпаты. Наиболее высокие требования к полевым шпатам предъявляются в стекольной промышленности и прежде всего по содержанию в них красящих оксидов (Fe_2O_3 до 0,3%), а также по содержанию Al_2O_3 (до 20%).

Перлит, пемза, туф, трасс – высокоактивные алюмосиликатные породы вулканического происхождения – используются в керамичес-

ком производстве в качестве плавней, в цементной промышленности – в качестве активных минеральных добавок. Туфы и трассы образовались из вулканических пеплов, а пемза и перлит – из лавы. Высокая активность этих пород связана с тем, что алюмосиликаты находятся в них в виде метастабильного вулканического стекла.

КАРБОНАТНОЕ СЫРЬЕ

Известняк, мел – основное сырье для производства извести, портландцемента, глиноземистого цемента, важный компонент стекольных и керамических шихт. Известняк и мел состоят в основном из минерала кальцита – $CaCO_3$ и отличаются лишь плотностью. Известняк – твердая и плотная осадочная порода. Мел – осадочная микрозернистая, слабосцементированная и рыхлая порода, состоящая из мельчайших скелетных частей и панцирей простейших организмов.

Качество карбонатного сырья зависит от его структуры, количества и вида примесей, а также их распределения в массе. Для производства портландцемента пригодны карбонатные породы при содержании CaO – 40–43,5%, MgO – 3,2–3,7%. Желательно, чтобы сумма Na_2O и K_2O не превышала 1%, а содержание SO_3 было не выше 1,5–1,7%. Более благоприятны породы с постоянным химическим составом и однородной мелкозернистой структурой. Полезны также примеси тонкодисперсного глинистого вещества и аморфного кремнезема при равномерном их распределении в карбонатной породе. Включения же значительных количеств доломитов и крупнокристаллического кварца, имеющих низкую реакционную способность, нежелательны.

Наиболее высокие требования предъявляются к карбонатному сырью для производства стекла. В известняке и меле для сортовой посуды допускается не более 0,03% Fe_2O_3 , для оконного стекла – 0,2%.

Мергель – лучшее сырье для производства портландцемента, может также использоваться в составе стекольных шихт. Это переходная горная порода от известняков к глинам; она представляет собой природную смесь из 20–50% глинисто-песчаных веществ и 50–80% мельчайших частиц углекислого кальция. В зависимости от содержания $CaCO_3$ и глинисто-песчаного вещества мергели подразделяют на песчаные, глинистые и известковые. Наиболее ценное сырье – известковый мергель, содержащий примерно 75–80% $CaCO_3$ и 20–25% глины. По химическому составу он близок к портландцементной сырьевой смеси, что упрощает производство портландцемента. В стекольные шихты введение мергеля желательно при производстве бутылочного стекла.

Магнезит и доломит – основное сырье для производства магнезиальных вяжущих веществ, они также могут входить в состав стекольных и керамических шихт. Магнезит – горная порода, состоящая преимущественно из $MgCO_3$, встречается в природе в аморфном и кристаллическом виде. Доломит – горная порода, состоящая из минерала доломита ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) и примесей. В чистом виде содержит 54,3% $CaCO_3$ и 45,7% $MgCO_3$. В качестве примесей содержит SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. В доломите для стеклоделия регламентируется содержание Fe_2O_3, так для сортового стекла < 0,05%.

В последнее время в ряде стран получила широкое распространение практика получения MgO электролизом морской воды, в которой содержание магния нередко может превышать 5%. Полученный продукт отличается особо высокой чистотой.

ГЛИНОЗЕМИСТОЕ СЫРЬЕ

Бокситы – основное сырье для получения глиноземистого цемента, используется также как корректирующая добавка в портландцементные сырьевые шихты. Состоят бокситы в основном из гидроксида алюминия. Содержание алюминия в пересчете на Al_2O_3 в бокситах, используемых в силикатной технологии, составляет 30–49%. Наиболее распространенными примесями являются SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO. Регламентируется содержание оксида серы – не более 0,5%.

Нефелин – используется в стекольном и керамическом производстве. Минерал нефелин имеет формулу $Na[AlSiO_4]$. Используют в виде нефелинового концентрата, получаемого обогащением апатито-нефелиновых руд, при этом содержание нефелина в нем достигает 80–85%. Нефелин содержится также в породах нефелинового сиенита, состоящего из 50–55% полевого шпата, 30–40% нефелина и примесных минералов. Продукт обогащения сиенита называют полевошпатовым концентратом и используют в технологии керамики и стекла.

СУЛЬФАТНОЕ СЫРЬЕ

Гипс(гипсовый камень) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ используют как сырье для производства гипсовых вяжущих, а также как добавку к цементу. Гипсовый камень достаточно распространен в природе, его теоретический химический состав: CaO – 32,56%, SO_3 – 46,51%, H_2O – 20,93%. Однако обычно он содержит примеси известняка, доломита, глинистых веществ.

Ангидрит $CaSO_4$ – сырье для производства высокообжиговых гипсовых вяжущих. Плотная кристаллическая порода, твердость

по шкале Мооса – 3...3,5. На многих месторождениях залегает как подстилающий слой двуводного гипса.

Сульфат натрия в природе встречается в виде минералов тенардита (Na_2SO_4) и глауберовой соли ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Источником получения этих пород являются соленые озера. Используют их в стекольном производстве и для изготовления жидкого стекла.

ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ

Это побочные продукты других отраслей промышленности – химической, энергетики, металлургии и др. Их применяют в составе стекольных, керамических и цементных сырьевых шихт, а также как добавку к вяжущим материалам. Особенно в больших масштабах используются отходы черной металлургии.

Доменные шлаки применяют для производства вяжущих материалов, керамики и шлакоситаллов. При производстве чугуна на каждую тонну приходится 400–600 кг шлака. Их химический состав весьма разнообразен, однако в основном он представлен оксидами кальция, магния, кремнезема и алюминия, которые в сумме составляют примерно 95%. Кроме этого, в шлаках обычно присутствуют оксиды марганца, железа и серы. Оценить состав шлаков можно по модулю основности

$$M_o = (CaO + MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3).$$

Шлаки считают основными, если $M_o > 1$, кислыми – при $M_o < 1$ и средними – при $M_o \sim 1$.

Минералогический состав медленно охлажденных кристаллических шлаков представлен такими минералами, как геленит, окерманит, мелилит, волластонит, монтичелит, которые имеют ограниченную способность к самостоятельному твердению. Для повышения гидравлической активности шлаки подвергают резкому охлаждению в воздушной или водной среде (грануляции) с целью зафиксировать метастабильную, а, следовательно, более реакционноспособную стекловидную фазу.

Шлаки цветной металлургии получают при восстановительной плавке меди, никеля, цинка, хрома, свинца из сульфидных руд этих металлов. Они содержат 15–48% FeO, 10–15% MgO, до 17% Al_2O_3 и до 23% CaO.

Сталеплавильные шлаки образуются в результате окисления примесей неметаллической части шихты – кремния, углерода, серы и фосфора и растворения последних в плавне. В составе этих шлаков содержится 30–35% соединений магния, железа и марганца, 15–30% SiO_2 , 8–10% Al_2O_3, модуль основности находится в пределах 1,2–1,4.

Шлаки электротермофосфорного производства образуются при электротермической обработке фосфоритов и апатитов, обычно их гранулируют. Они примерно на 90% состоят из оксидов кальция и кремнезема и относятся к основным шлакам. В качестве примесей содержат оксиды магния, алюминия, железа и сульфиды этих металлов. Гранулированные шлаки должны содержать не менее 38% SiO_2 , не менее 43% ($CaO + MgO$) и не более 2,5% P_2O_5.

Шлам нефелиновый используют в составе портландцементной сырьевой смеси. Это отход комплексной переработки апатитонефелиновых пород в глинозем, соду, поташ. Его химический состав (% по массе): SiO_2 – 26–30, Al_2O_3 –2,2–6,5, Fe_2O_3 – 2,1–5,5, CaO – 52–59, MgO – 2–2,5, Na_2O – 1–2,5. Поскольку этот шлам прошел частичную термическую обработку, то он состоит в основном из двухкальциевого силиката, входящего в состав портландцемента и способного к гидравлическому твердению.

Топливные золы и шлаки используют в стекольных и керамических шихтах и для получения вяжущих материалов. Они образуются при сжигании топлива при температуре 1400–1600°С. Термическое воздействие на неорганическую (минеральную) часть топлива приводит к образованию твердых конгломератов различных соединений. Мелкие и легкие частицы с удельной поверхностью 1500–3000 $см^2/г$, содержащиеся в количестве около 90%, уносятся из топки газами (зола–унос), а более крупные оседают на пол топки и спекаются в кусковые шлаки. По химическому составу зола состоит на 85–90% из оксидов кремния, алюминия, железа, кальция и магния.

Из побочных продуктов химической промышленности наибольшее применение получил *фосфогипс* для изготовления гипсовых вяжущих и как добавка к цементу для регулирования сроков схватывания. Фосфогипс является отходом производства фосфорной кислоты и фосфатных удобрений из природных фосфоритов. На 80–98% он состоит из $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, примесями являются P_2O_5 и соединения фтора. Фосфогипс отличается высокой влажностью (до 25%) и очень высокой дисперсностью (размер частиц от 1 до 150 микрон).

СИНТЕТИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

К таковому следует отнести различные продукты, получаемые путем переработки природного сырья и поступающие на силикатные заводы в готовом виде, либо вещества, синтезируемые специально и применяемые в дальнейшем в силикатной технологии.

Первая группа включает химические соединения, используемые в особенности в стекольной технологии – это кальцинированная сода, борная кислота, бура, поташ, карбонат бария и т.д.

Вторая группа получила наиболее широкое распространение при изготовлении технической керамики – это синтезируемые особо чистые оксиды, карбиды, нитриды, силициды различных элементов.

Таким образом, сырьевая база силикатной технологии отличается как широтой, так и близостью спектра для различных ее ветвей. Однако в каждой из ветвей существует своя специфическая классификация сырья, основанная прежде всего на принципе значимости компонентов сырьевых шихт для данной технологии.

ДОБЫЧА И ТРАНСПОРТИРОВКА СЫРЬЯ

Все операции, связанные с извлечением (добычей) полезных ископаемых из недр земли, называются горными работами. Они производятся открытым или подземным способом. Открытый способ предусматривает добычу непосредственно с земной поверхности, при этом часто приходится предварительно снимать слои пустых пород (вскрышу). Удаляют вскрышные породы экскаваторами, иногда скреперами. По объему перемещаемых масс вскрышные работы составляют одну из основных расходных статей карьерного хозяйства. Подземный способ используют, когда полезное ископаемое находится под большим слоем пустой породы, при этом добыча ведется без съема последней в шахтах (шахтный способ).

В силикатной технологии сырье, как правило, добывают открытым способом. Открытая выработка горных пород со всеми устройствами и приспособлениями называется карьером. Выбор способа ведения горных работ и подбор необходимых машин зависят от степени его добываемости, которая определяется твердостью, хрупкостью и вязкостью породы.

Стекольные заводы своих карьеров не имеют и работают на привозном сырье. Керамические заводы, как правило, располагаются возле карьеров глин. Наиболее мощные карьеры – у цементных заводов. Это предприятия современного типа, оснащенные необходимой техникой для механизации основных операций по добыче и переработке сырья.

Карьеры сырья разрабатывают при открытом способе одним или несколькими уступами. Высоту уступа задают, исходя из физико-механических свойств разрабатываемых пород и применяемого оборудования. Она составляет для твердых пород 10–20, а для мягких – 8–10 м.

Твердые породы (известняк, мрамор) добывают с помощью буровзрывных работ. Скважины для заряда взрывчатки располагают в шахматном порядке в 1–3 ряда по глубине при расстоянии между ними 3–10 м. Бурение скважин осуществляют буровыми машинами ударно-канатного или вращательного бурения. Разрабатываемую породу грузят на транспортные средства экскаваторами.

Добычу мягких пород (мел, глина и др.) производят экскаваторами, которые выполняют сразу две функции – отделение породы от пласта и погрузку готового сырья. На керамических и цементных заводах используют либо одноковшовые, либо многоковшовые (роторные) экскаваторы. Использование последних наиболее целесообразно при добыче глины вследствие того, что они одновременно усредняют сырье, так как снимают его тонкой стружкой по всей толщине уступа.

Для добычи мела используют мощные роторные экскаваторы производительностью около 1000 $м^3$/ч. Они могут работать в комплексе с самоходным агрегатом для приготовления сырьевой суспензии и ее гидротранспортировки. Передвижной комплекс имеет производительность до 700–800 т/ч, что обеспечивает непрерывность технологического процесса в забое и создает предпосылки для внедрения автоматического управления с выполнением производственных процессов без постоянного присутствия рабочих.

Организация добычи мягких пород зависит от климатических условий, так как при низких зимних температурах иногда приходится и при добыче глины применять взрывной метод. Карьеры керамических заводов могут на зиму утепляться. Вскрышные работы всегда проводят только в теплое время года с опережением по производительности на 6–8 месяцев.

Для доставки сырья на завод используют автомобильный и железнодорожный транспорт, воздушно-канатные дороги, ленточные транспортеры, гидротранспорт, а при больших объемах перевозок – железнодорожный транспорт. Применение большегрузных составов обеспечивает наименьший расход рабочей силы на 1 $м^3$ перевозимых материалов, а также наиболее низкий относительный расход электроэнергии при электровозной тяге. Автомобильный транспорт целесообразно применять для перевозки материалов при сложном рельефе поверхности, малых объемах перевозок, а также при небольших (до 8 км) расстояниях, когда удорожание стоимости перевозок незначительно. Мягкие, рыхлые и мелкокусковые породы можно доставлять на завод при расстоянии 1–6 км в благоприятных климатических условиях ленточными транспортерами. Воздушно-канатные транспортеры применяют для транспортирования сырья по сильно пересеченной местности.

При выборе способа транспортировки сырья следует учитывать, что эксплуатационные расходы минимальны при использовании воздушно-канатных дорог и ленточных транспортеров, а наиболее дорогой является доставка сырья автотранспортом. Однако сумма капитальных вложений минимальна при автотранспорте и наиболее велика для железнодорожного и воздушно-канатного транспорта. Применение гидротранспорта обеспечивает удобство эксплуатации и создает необходимые условия для осуществления комплексной автоматизации производства.

2.2. Теоретические основы технологии силикатных материалов

Анализ принципиальных технологических схем получения вяжущих материалов, керамики и стекла (рис.2.2) наглядно свидетельствует, что при разнообразии свойств получаемых изделий различия между ними весьма невелики, а первые три этапа различных ветвей силикатной технологии совпадают полностью. Вне зависимости от вида получаемого материала они преследуют одни и те же цели.

Подготовка исходных компонентов должна обеспечить для каждого из них заданный химико-минералогический состав, необходимую степень чистоты, а также физическое состояние и влажность, требуемые для последующей переработки. Эта стадия включает процессы обогащения минерального сырья, то есть промывку водой, флотацию, сортировку, магнитную и ситовую сепарацию, химическую очистку и другие способы удаления вредных примесей; сушку сырья до влажности, обеспечивающей возможность измельчения и т.д. Выбор способа подготовки определяется видом сырья и предъявляемым к ним требованиям.

Измельчение компонентов обеспечивает получение размеров их зерен в соответствии с особенностями последующей технологии и требованиями к свойствам изделий. Измельчение твердых крупногабаритных пород производят, как правило, в две стадии (грубое и тонкое), мягких – в одну. Помол может осуществляться как в сухом виде, так и в воде. Выбор схемы измельчения также определяется видом сырья и способом последующей обработки.

Смешивание компонентов должно обеспечивать получение однородной композиции (шихты, массы, шлама, шликера) определенного химико-минералогического и зернового состава.

Общая стадия для всех видов силикатных материалов тепловая обработка. Именно на этом этапе происходят те физико-химичес-

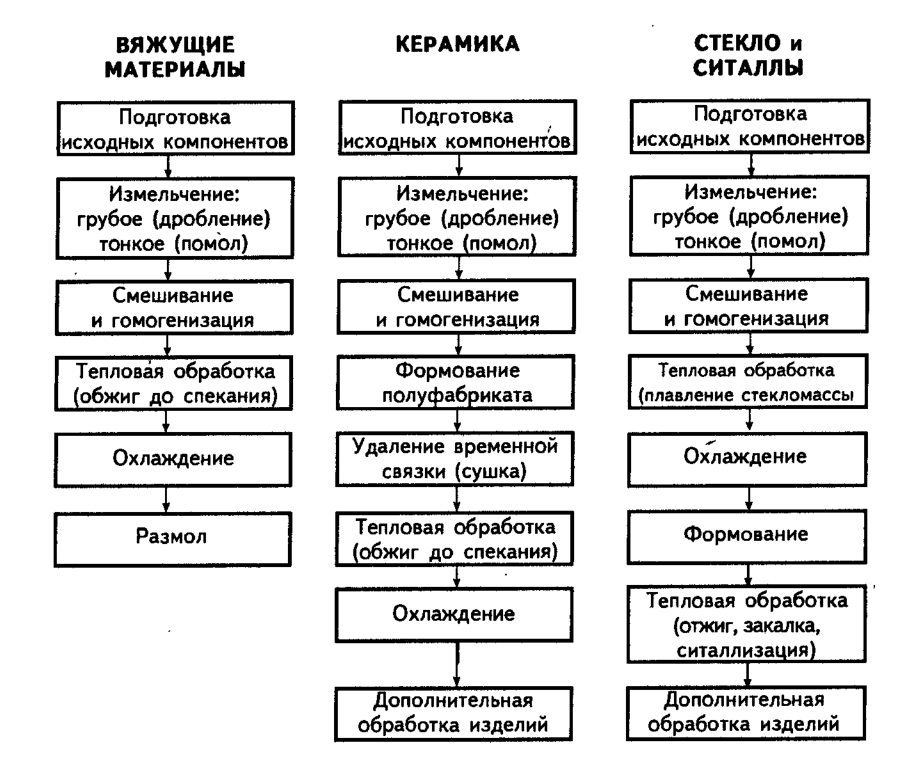


Рис. 2.2 Принципиальные технологические схемы получения силикатных материалов

кие процессы в сырьевой смеси, которые обеспечивают превращение ее в вяжущее, керамику, стекло. При этом обжиг может проводиться не до спекания (известь, гипс), до спекания (керамика, портландцемент), либо до плавления (получение стекла или глиноземистого клинкера). В зависимости от этого температура тепловой обработки может меняться для разных материалов от 100 до 2500°С.

После тепловой обработки все материалы подвергают общей технологической операции – охлаждению.

Основные отличия технологий проявляются либо на стадии подготовки к тепловой обработке (керамика), либо – после нее. В технологии керамики обжигают предварительно сформованные изделия, поэтому перед тепловой обработкой появляются дополнительные операции, связанные с формованием сырца (полуфабриката) и удалением временной связки (сушка).

Процессы формования должны придавать полуфабрикату (сырцу, заготовке) требуемую форму и размеры с учетом последующих

изменений их при сушке и обжиге. Одновременно сырец должен иметь плотность, однородность и механическую прочность, которые обеспечивали бы его безопасную транспортировку и сохранность при последующих технологических операциях.

Сушка керамического полуфабриката должна закреплять его форму и снижать содержание связующей жидкости в такой степени, чтобы исключить ее отрицательное влияние на последующий процесс обжига изделий. Если основными компонентами связки являются малолетучие органические вещества, то вместо процесса сушки осуществляют предварительное выжигание связки.

В технологии вяжущих операция формования отсутствует, так как конечным продуктом является получение тонкомолотого порошка. Здесь завершающая стадия заключается в помоле зернистого продукта обжига (клинкера).

В стекольной технологии операция формования идет вслед за тепловой обработкой (плавлением), так как изделия формуются из расплава стекломассы с определенным уровнем вязкости.

В стекольной и керамической технологиях продукты тепловой обработки нуждаются, как правило, в дополнительной обработке: термической (отжиг, закалка стекла),механической (резка, шлифовка, полировка и т.д.),химической (декорирование, травление и т.д.).

Таким образом, почти все отдельные технологические операции имеют место во всех трех технологиях, однотипны и решаемые ими задачи. Однако в зависимости от получаемого материала они реализуются в различных аппаратах и по разным режимам. Основной задачей курса общей технологии силикатов является выявление и изучение общих проблем, способов их решения, общих законов, характерных для всех трех ветвей силикатной технологии.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА МАТЕРИАЛОВ

На керамических, цементных, гипсовых, известковых заводах сырье поступает на склад непосредственно с карьера. Для твердых видов сырья хранению может предшествовать дробление. Желательно, чтобы оно производилось на карьере, и на завод поступал уже дробленый материал.

Наиболее высока значимость предварительной подготовки на стекольных заводах, где предъявляются высокие требования к качеству сырья. Природные материалы (песок, доломит, известняк, мел) на завод обычно поступают в необработанном виде и требуют специальной подготовки. Одни материалы необходимо лишь измельчить или усреднить, в то время как другие требуют обогащения.

Предварительную обработку природного сырья, например, песка или доломита более целесообразно проводить на карьерах, где их добывают. Это позволяет использовать более производительное оборудование и сократить потери. Наиболее сложно осуществляется подготовка песка, которая включает в себя обогащение, сушку и просеивание. При обогащении снижается содержание оксидов железа и других красящих оксидов, улучшается зерновой состав и повышается однородность.

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Важнейшим технологическим переделом подготовки минерального сырья, позволяющим перевести его в химически активное состояние и подготовить к химическому взаимодействию при дальнейшей тепловой обработке, является измельчение. Конечная цель этой операции – получение тонкодисперсного однородного по составу материала или гомогенной смеси разнородных материалов.

Эффективность измельчения характеризуют степенью измельчения (i), которая представляет собой отношение диаметра самых крупных кусков, поступающих на измельчение (D), к диаметру самых крупных кусков, прошедших измельчение (d): $i = D/d$. В зависимости от типа измельчителя и свойств измельчаемого материала степень измельчения может меняться от 2–5 до 50–100 и более. Выбор схемы измельчения определяется свойствами материала. В большинстве случаев измельчение производится в два этапа: грубое (дробление) и тонкое (помол). Каждый из этих этапов может реализовываться в несколько стадий.

Измельчение – это разрушение твердого тела под действием внешней механической нагрузки. Оно может производиться несколькими методами – раздавливанием, раскалыванием, ударом, изломом и истиранием (рис. 2.3).

Раздавливание материала наступает после перехода напряжений за предел прочности на сжатие. Раскалывание кусков происходит в результате их расклинивания и последующего разрыва вследствие возникновения в них напряжений растяжения. Ударное измельчение – результат действия динамических нагрузок с возникновением в материале сжимающих, растягивающих, изгибающих и сдвиговых напряжений. Излом куска происходит в результате его изгиба. При истирании внешние слои куска подвергаются деформации сдвига и постепенно срезаются скользящими рабочими поверхностями измельчителя вследствие перехода касательных напряжений за предел прочности. В зависимости от физико-механических свойств материалов выбирают следующие способы измельчения (табл. 2.1).

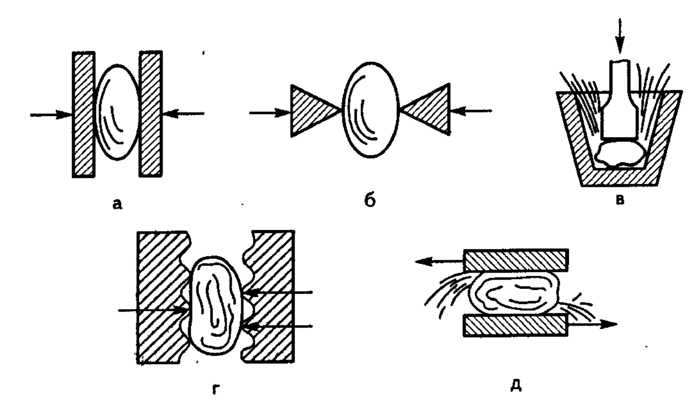


Рис. 2.3. Способы измельчения: а – раздавливанив; б – раскалывание; в – удар; г – излом; д – истирание

Таблица 2.1

ВЫБОР СПОСОБА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Материал	Способ измельчения
Прочный и хрупкий	Раздавливание, удар, излом
Прочный и вязкий	Раздавливание, истирание
Хрупкий, средней прочности	Удар, раскалывание, истирание
Вязкий, средней прочности	Истирание, удар, раскалывание

При любом виде деформаций процесс разрушения можно представить следующим образом. Внешние механические силы вызывают в материале накопление внутренней энергии упругих деформаций. Напряжение в куске возрастает до тех пор, пока в каком-либо месте вследствие концентрации напряжений, вызванных местными дефектами, они не превысят предела прочности. При этом начинается развитие трещины, сопровождающееся перераспределением энергии упругих деформаций, часть которых превращается в поверхностную энергию вновь образованных поверхностей. Последняя и является полезной энергией измельчения. Остальная энергия расходуется главным образом на упругие деформации сжатия и рассеивается в виде теплоты и других видов энергии.

Полная работа внешних сил при измельчении выражается уравнением П.А. Ребиндера

$$W = W_g + W_n = k \cdot \Delta V + \sigma \cdot \Delta S,$$

где W_g – работа упругого деформирования объема разрушаемого куска; W_n – работа образования новых поверхностей; ΔV – изменение объема разрушаемого куска; ΔS – величина вновь образованной поверхности; k и σ – коэффициенты.

При больших размерах тела можно пренебречь работой образования поверхности и тогда уравнение упрощается: $W = k \cdot \Delta V$, или $W = k_1 \cdot d^3$. Эти уравнения могут использоваться для анализа работы дробления как первого этапа измельчения до сравнительно крупных размеров кусков материала, на котором работа разрушения определяется работой упругого деформирования.

При малых размерах можно пренебречь работой упругого деформирования куска. Уравнение приобретает вид: $W_n = \sigma \cdot \Delta S = k_2 \cdot \sigma \cdot d^2$. Это уравнение может быть использовано для анализа тонкого измельчения.

На первой стадии сопротивляемость размолу определяется в основном пористостью материала, на второй – микроструктурой и минералогическим составом вещества (разрушение кристаллов). На третьей стадии сопротивляемость размолу увеличивается с ростом удельной поверхности и в дальнейшем подчиняется экспоненциальному закону вследствие агрегирования тонких частиц и их налипания на рабочие поверхности.

Образующиеся при измельчении частицы – сложные пространственные электрические системы, которые взаимодействуют с внешней средой. Образование новой поверхности обычно сопровождается появлением электрических зарядов, знак и величина которых зависят от природы измельчаемого вещества и размера частицы. По мере измельчения энергетические потенциалы частиц настолько возрастают, что происходит их самопроизвольное агрегирование с уменьшением удельной поверхности и увеличением комковатости и неоднородности продукта. В результате на третьей стадии измельчения большая часть энергии затрачивается не на измельчение исходного материала, а на разрушение вновь образованных агломератов.

Тонкое измельчение материалов не может рассматриваться только как механический процесс. Это процесс физико-химический, поэтому к нему более применим такой термин, как механоактивация. Увеличение поверхности связано с выделением свободной энергии: $dE = \sigma \cdot dS$, где dE – общее изменение свободной поверхностной энергии материала; dS – изменение поверхности материала; σ – поверхностное натяжение материала, определяемое его химической природой и строением кристаллической решетки. Тем самым чисто количественное возрастание поверхности приводит к изменению качества материала – происходит преобразование механической энергии измельчения в химическую энергию измельченного вещества. Следствием этого являются уве-

личение скорости растворения и химической активности тонкоизмельченных порошков. В результате тонкого измельчения разрываются химические связи в поверхностных слоях кристаллов, и в них появляются свободные атомные группы и радикалы. Тонкое измельчение приводит к обнажению химических соединений, обладающих повышенной активностью при взаимодействии с окружающей средой, создает благоприятные условия для протекания физико-химических процессов на границе раздела фаз. Чем более дисперсны сырьевые материалы и больше разрушена их кристаллическая решетка, тем полнее и с большей скоростью они взаимодействуют друг с другом.

Тонкое измельчение материалов – весьма энергоемкий процесс. Поэтому для снижения энергоемкости особо важное значение приобретает выбор схемы измельчения и конкретного вида измельчителя. Этот выбор зависит как от свойств измельчаемого материала, так и от требований, предъявляемых к измельченному продукту (дисперсность, гранулометрический состав, влажность и т.д.).

Чем выше степень измельчения, чем меньше размер частиц, тем больше работа измельчения и, соответственно, расход энергии. Поэтому энергозатраты на помол примерно в 15–20 раз выше, чем на дробление. Это объясняется, во-первых, «упрочнением» частиц по мере уменьшения их размера, так как пропорционально уменьшается количество дефектов кристаллической решетки, во-вторых, «тормозящим» действием переизмельченного материала. Это и определило целесообразность разделения процесса измельчения на две стадии – дробление и помол.

ДРОБЛЕНИЕ

Цель дробления – уменьшение размеров кусков сырья до такой степени, при которой последующий их помол осуществляется с наименьшей затратой электроэнергии. На дробление обычно поступают куски сырья размером до1000 мм. После дробления продукт не должен содержать фракций с размером более 25 мм. Однако для обеспечения экономичной работы мельниц рекомендуется загружать их материалом крупностью 8–10 мм. Для каждого типа мельниц существует оптимальная крупность дробления, при которой суммарная стоимость дробления и помола минимальна. Тип дробилок и схему дробления выбирают в соответствии со свойствами измельчаемых материалов и требуемой тонкостью измельчения. Принципиальные схемы дробилок представлены на рис.2.4.

В щековых дробилках материал измельчается раздавливанием, раскалыванием и частичным истиранием в пространстве между

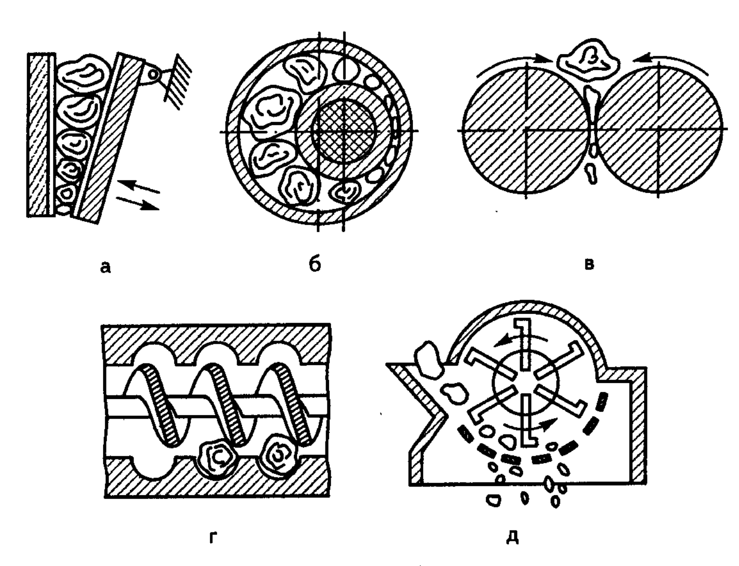


Рис. 2.4. Принципиальные схемы дробилок: а – щековая; б – конусная; в – валковая; г – шнековая; д – молотковая

щеками при их периодическом сближении. Конусные дробилки измельчают материал раздавливанием в основном за счет излома между двумя усеченными конусами, из которых внешний неподвижен, а внутренний вращается эксцентрично по отношению к внешнему конусу. Валковые дробилки раздавливают и истирают непластичные материалы вращающимися навстречу друг другу с разной скоростью валками. При этом в зависимости от свойств дробимого материала валки бывают гладкими, рифлеными и зубчатыми. В молотковых дробилках материал измельчается ударом молотков, а также истиранием.

Существующие конструкции дробилок не могут обеспечить высокой степени измельчения твердого кускового материала при однократном прохождении его через дробилку, поэтому применяют двух- и трехступенчатые схемы дробления.

Для первичного дробления используют мощные щековые дробилки размером 2100×1500 мм производительностью 500т/ч и конусные дробилки производительностью 1000 т/ч, принимающие куски материала размером до 1000 мм. Вторичное дробление осуществляют на двухроторных молотковых дробилках производительностью 500 т/ч с выдачей материала размером до 20 мм. Для дробления пластичных и вязких материалов используют молотковые самоочищающиеся и валковые дробилки.

Щековые дробилки просты и надежны. Конусные дробилки сложнее, требуют больших капитальных затрат при установке, но

обладают высокой производительностью. Молотковые дробилки отличаются высокой степенью измельчения ($i = 20$), небольшой массой и габаритами, простотой конструкции и обслуживания. Зубчатые валковые дробилки пригодны для работы с мягкими и влажными материалами, при этом они не замазываются ими в отличие от других типов дробилок. Для измельчения глин средней пластичности применяют дырчатые вальцы: глина раздавливается, истирается и продавливается через отверстия во внутреннюю полость вальцов, откуда поступает в разгрузочную течку. Выбор схемы дробления определяется свойствами перерабатываемого материала (табл. 2.2).

Энергоемкость процесса измельчения обуславливает стремление к уменьшению массы перерабатываемого материала, руководствуясь принципом: *не измельчать ничего лишнего.* Поэтому из материала, подлежащего измельчению, целесообразно предварительно выделить куски меньше того размера, до которого производится измельчение на данной стадии. Предварительная или промежуточная классификация на отдельных стадиях дробления позволяет отделить материал, который может быть направлен сразу на следующую стадию. В результате на каждой последующей стадии дробления используются агрегаты меньшей производительности, снижается расход энергии и повышается однородность дробленого продукта. Однако нужно учитывать, что установка классификаторов усложняет схему, снижает коэффициент использования.

Таблица 2.2

ВЫБОР СХЕМЫ ДРОБЛЕНИЯ

Материал	$R_{сж}$, МПа	Стадии дробления		
		1-ая	2-ая	3-я
Мрамор	4200	Щековая, конусная	Молотковая	Молотковая
Известняк	50–200	Щековая, конусная	Молотковая	–
Трепел, опока, гипс, туф	30–50	Молотковая	–	–
Глина, мел	2–15	Валковая, шнековая	–	–

Большие трудности возникают при измельчении пластичных налипающих пород с содержанием влаги до 25–30%. Для таких материалов разработаны специальные дробилки-сушилки. В них (рис. 2.5) можно перерабатывать материалы с исходной влажностью до 25%. К загрузочному устройству влажный материал подают пластинчатым питателем. Ножевой барабан измельчает самые крупные куски материала и распределяет его по всей ширине полотна питателя. Ссыпаясь с пластинчатого конвейера, материал непрерывным потоком падает на молотковый барабан мельницы, проходя смесительную камеру, в которую поступают горячие дымовые газы. Интенсивный теплообмен между газами и материалом приводит к подсушке поверхности кусков материала, устраняя их склонность к слипанию. Материал измельчается молотками и отбрасывается на отражательную плиту, которая частично перекрывает камеру, расположенную на пути материала. Дополнительно подсушиваясь в потоке горячих газов, частицы материала продолжают измельчаться вследствие соударений с отражательной плитой и друг с другом. Измельченный материал выносится потоком газов из мельницы, при этом крупные частицы снова падают вниз и доизмельчаются за счет повторного соударения с молотками мельницы.

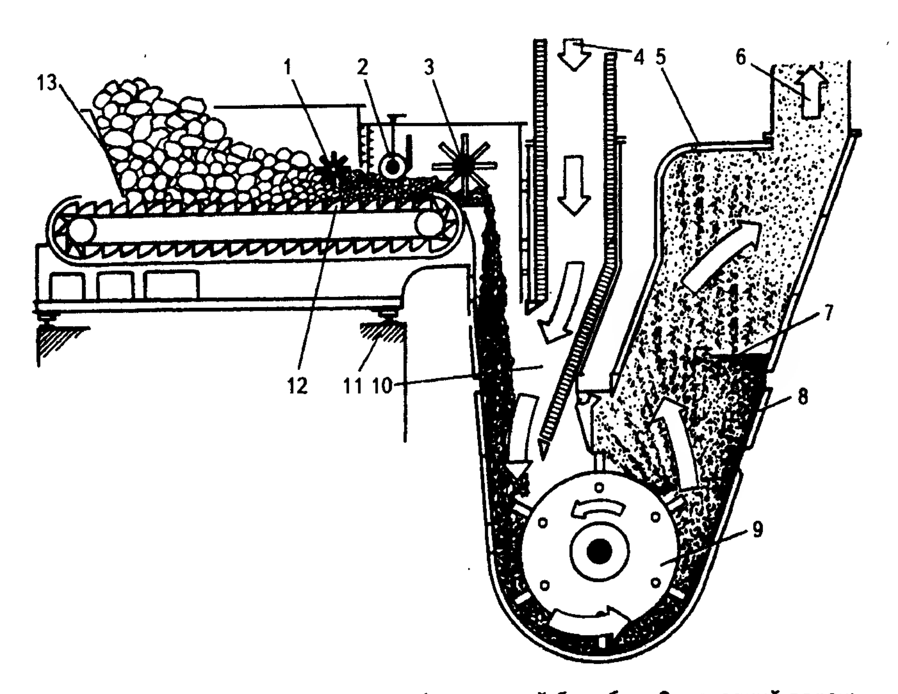


Рис. 2.5. Схема дробилки-сушилки: 1 – ножевой барабан; 2 – гладкий валок; 3 – разгребающий барабан; 4 – подача горячих газов; 5 – сепарационная камера; 6 – высушенный материал; 7 – отражательная плита; 8 – завихряющая камера; 9 – ротор с молотками; 10 – смесительная камера; 11 – датчик; 12 – конвейер; 13 – подача сырья

ТОНКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

Конечная цель тонкого измельчения – получение тонкомолотого материала определенной дисперсности, обеспечивающей химическую активность продукта или сырья на последующих стадиях его переработки или применения.

Механическая энергия, передаваемая твердому телу при тонком измельчении, расходуется на:

- изменение дисперсности системы (рост $S_{уд}$);
- изменение упорядоченности структуры (рост дефектности);
- дотацию эндотермических процессов (реакции, происходящие непосредственно при измельчении, то есть механо-химические процессы).

Выбор характера воздействия на твердое тело, т.е. количество передаваемой энергии, скорость и интенсивность ее передачи, позволяет регулировать соотношение между этими составляющими расхода энергии. Соответственно меняются и свойства получаемого продукта. В свою очередь характер воздействия на измельчаемое тело определяется типом измельчителя (рис. 2.6).

Наиболее распространенный агрегат для тонкого и сверхтонкого помола – *шаровая мельница.* (рис. 2.7). Основная работа измельчения в шаровой мельнице осуществляется ударами падающих мелющих тел. При вращении мельницы мелющие тела под действием центробежной силы прижимаются к внутренней стен-

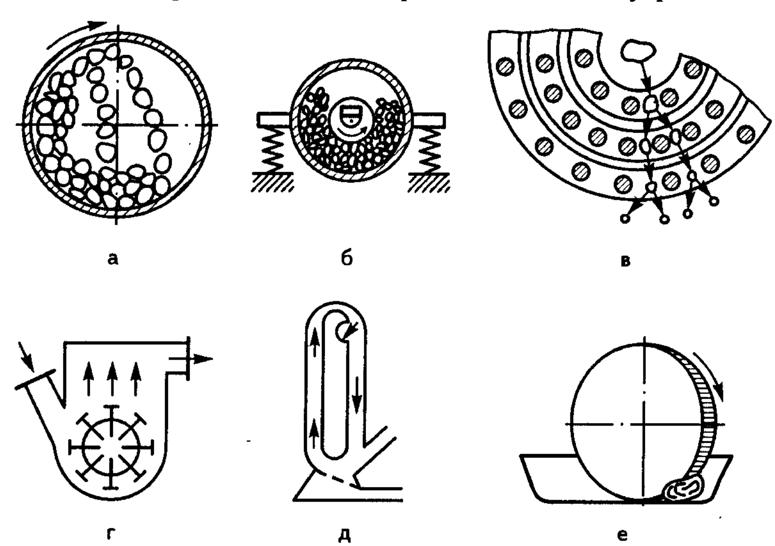


Рис. 2.6. Принципиальные схемы мельниц: а – шаровая; б – вибрационная; в – дезинтегратор; г – аэробильная; д – струйная; е – бегуны

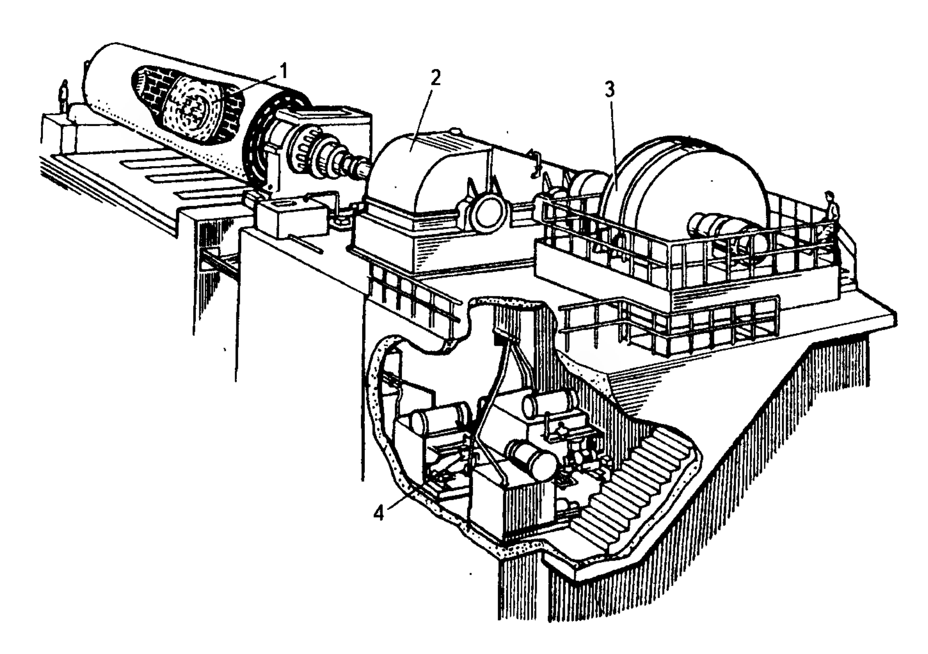


Рис. 2.7. Схема шаровой мельницы: 1 – межкамерная перегородка; 2 – редуктор; 3 – электродвигатель; 4 – система централизованной смазки

ке корпуса и поднимаются на определенную высоту, достигая которой они отрываются от корпуса и падают под действием силы тяжести, разбивая при этом куски материала.

Применяют шаровые мельницы непрерывного и периодического действия. Периодические мельницы используют при небольших объемах производства (например, при производстве технической керамики). Это низкоэкономичные агрегаты, но они обеспечивают высокую степень измельчения и, при соответствующей футеровке, – высокую чистоту получаемого продукта. При больших объемах производства применяют мельницы непрерывного действия.

Размер шаров, загружаемых в мельницу, принимают в зависимости от прочности и величины кусков размалываемого материала. Они должны быть таковы, чтобы кинетическая энергия падающего шара была достаточной для разрушения измельчаемых частиц. Чтобы обеспечить соответствие размеров мелющих тел и измельчаемого материала, мельницы разделяют перфорированными перегородками на несколько камер (2–4). В первую камеру поступают крупные куски, для разрушения которых необходима большая сила удара. Поэтому эту камеру загружают шарами большого диаметра (60–110 мм) и массой 5–6 кг каждый. Во вторую

камеру материал поступает уже в виде крупки, для измельчения которой не требуется большой силы удара, но частота ударов должна быть выше, поскольку увеличилось количество зерен. Поэтому вторую камеру загружают шарами меньшего диаметра – 30–60 мм. В следующие камеры поступает довольно тонкий продукт, и его нужно доизмельчить истиранием, поэтому их загружают обычно стальными цилиндрами (цильпебсом), имеющими длину 25–40 мм и диаметр 16–25 мм. Истирающая поверхность цильпебса в несколько раз больше, чем шара того же диаметра, так как последний соприкасается со слоем материала в одной точке, а цильпебс – по образующей линии.

Шаровые мельницы наиболее универсальные, производительные и надежные помольные агрегаты. Однако их КПД невысок (5–10%), большая часть механической энергии переходит в тепловую, которая расходуется на нагрев материала, шаров, воздуха и стенок корпуса. Кроме того, процесс помола в шаровой мельнице носит ярко выраженный затухающий характер – по истечении определенного времени помола прирост $S_{уд}$ замедляется и практически становится равным нулю. Поэтому особый интерес представляют другие типы мельниц, не обладающие недостатками шаровой.

В последние годы в цементной промышленности нашли применение мощные *каскадные мельницы* (рис.2.8), в которых механизм измельчения тот же, что и в шаровых, но без мелющих тел, работающих по принципу самоизмельчения. Это короткий вращающийся барабан большого диаметра (7–9 м) с лопастями-подъемниками. Материал поступает внутрь мельницы через одну из пустотелых цапф. Затем он отбрасывается при вращении барабана к периферии на лопасти, поднимается последними и вновь падает вниз, ударяясь по пути о куски поступающего в мельницу материала и повторно о лопасти. Внутрь мельницы может вводиться небольшое количество стальных шаров (5–6% от внутреннего объема мельницы), которые усиливают размалывающее действие кусков материала.

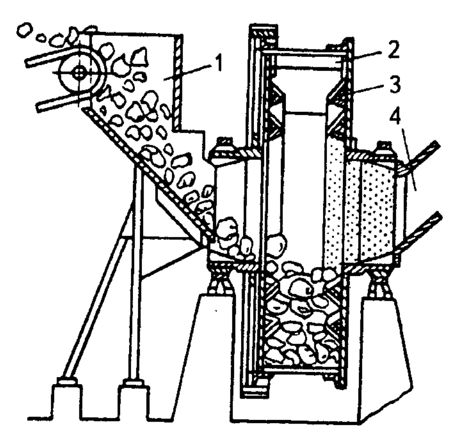


Рис. 2.8. Мельница сухого самоизмельчения «Аэрофол»: 1 – загрузочная течка; 2 – поперечные била; 3 – зубчатые выступы; 4 – разгрузочный патрубок

В каскадные мельницы подают недробленый материал крупностью до 350–400 мм (известняк) или 500–800 мм (мел). Себестоимость измельчения в них ниже на 20–25% по сравнению с шаровыми. Однако необходимо учитывать, что при переработке твердого сырья мельницы самоизмельчения не обеспечивают полного размола материала, который должен поступать на доизмельчение в шаровую мельницу.

Достигаемая в мельнице тонкость измельчения зависит от создаваемой в агрегате энергонапряженности – максимальной плотности энергии, которая может быть передана измельчаемой частице в единичном акте разрушения (ударе, сжатии и т.д.). Повышать энергонапряженность можно, увеличивая диаметр барабана шаровой мельницы или меняя характер шаровой загрузки. С уменьшением диаметра шаров объем материала, зажимаемого между шарами, уменьшается, что приводит к увеличению плотности энергии и повышению эффективности тонкого измельчения. Предельные давления, создаваемые в шаровых мельницах, только в 2–3 раза превосходят прочность измельчаемого материала. Для достижения предельно тонкого измельчения эти давления должны быть на порядок выше.

Вибромельницы представляют собой аппараты периодического действия и предназначены для тонкого и сверхтонкого измельчения. Барабан с шарами, установленный на пружинах, вибрирует с частотой 1500–3000 колебаний в минуту. Шары перемещаются друг относительно друга с большой скоростью, и хотя единичная сила удара мала, но их количество в единицу времени велико. Разрушение происходит не по поверхности трещин, пересекающих всю толщу частиц, а главным образом путем отшелушивания (усталостного разрушения вследствие поверхностной трещиноватости измельчаемых частиц). При этом увеличивается доля затрат на образование новых поверхностей по сравнению с энергией упругих деформаций частиц измельчаемого материала.

Вибромельницы имеют существенные преимущества перед шаровыми мельницами периодического действия – процесс измельчения в них проходит быстрее примерно в 10–20 раз при размоле до сопоставимой $S_{уд}$, удельный расход электроэнергии мень-

ше. Такие мельницы широко применяются в керамической промышленности, они могут быть использованы также для домола цемента.

Бегуны предназначены для измельчения материала путем раздавливания и истирания между вращающимися катками и чашей (подвижной или неподвижной). Их применяют в основном для измельчения трудноразмокаемых глин, а также глин, содержащих крупные включения карбонатных пород. Каменистые примеси размалываются и истираются катками вместе с глиной, в результате возрастают пластичные свойства глинистых масс. Бегуны — древнейшее помольное оборудование с тысячелетним «стажем». Основными их недостатками являются низкая производительность и высокий расход энергии.

В современных технологиях этот же принцип измельчения реализован в *роликовых (валковых) мельницах* (рис.2.9). Ролики и чаша размещаются в герметичном корпусе. Прижатие роликов к чаше обеспечивается и регулируется с помощью пружин или гидравлических цилиндров. Материал в мельницу загружают через шлюзовой затвор. Он поступает в центр измельчающей тарелки и центробежной силой отбрасывается к ее периферии, где попадает под ролики. Измельченный материал перемещается к наружной стороне дорожки качения ролика и падает с тарелки. Там он подхватывается и увлекается вверх потоком воздуха, нагнетаемого по периферии тарелки. Классификатор в верхней части мельницы отделяет крупные частицы материала, которые вновь падают на измельчающую тарелку. Такие мельницы намного экономичнее шаровых, расходуют меньше электроэнергии, у них ниже уровень шума и меньше габариты. Время нахождения материала в мельнице сокращается с 30 до 2 мин. Недостатки валковых мельниц – высокий износ чаши и валков, а также выход продукта с повышенным содержанием грубых частиц (до 10%).

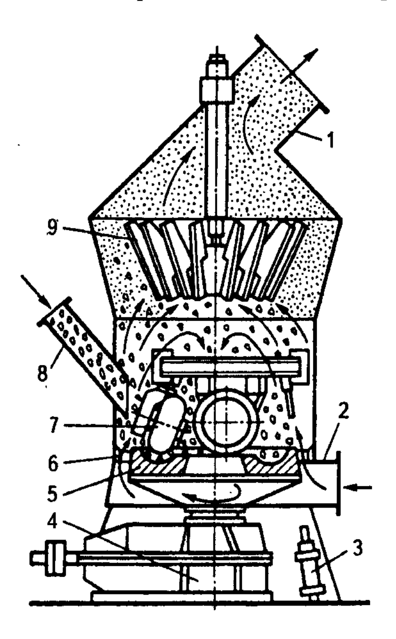


Рис. 2.9. Роликовая мельница: 1 – выходной патрубок; 2 – патрубок горячих газов; 3 – гидропневмоническое устройство; 4 – привод; 5 – размольная чаша; 6 – кольцо с дюзами; 7 – валки; 8 – загрузочный патрубок; 9 – сепаратор

Наиболее эффективно тонкое измельчение материалов осуществляется в аппаратах ударного действия. К ним относятся дезинтеграторы, шахтные (аэробильные) и струйные мельницы.

Дезинтегратор получил наиболее широкое распространение в керамической технологии. В нем измельчение материала происходит под действием многократных ударов пальцев (бил), располагающихся в двух корзинах, вращающихся с большой скоростью друг навстречу другу. За очень короткий отрезок времени каждая частица испытывает большое количество ударов. Чем больше частота ударов и, следовательно, чем меньше интервал между следующими друг за другом ударами, тем выше активация материала. Выбор дезинтегратора в качестве одной из основных помольных машин в керамической технологии определяется не только высокой производительностью и экономичностью, но и низкой чувствительностью его к колебаниям влажности глинистой породы. Он может работать, не «замазываясь», при влажности 12–13% при питании измельчителя кусками 25–30 мм. При этом продукт помола содержит до 80% фракций с размером менее 0,5 мм.

Дезинтеграторы используют также на стекольных заводах для измельчения кусков слежавшейся соды или сульфата. Наиболее эффективно в дезинтеграторе активируются кремнеземистые породы. Так, активация кварцевого песка в дезинтеграторе приводит к повышению прочности бетона в 1,5–3 раза.

Шахтные мельницы нашли применение в керамической технологии и при производстве гипсовых вяжущих. В них одновременно производится сушка и помол глины, а также рассев готового порошка. Удельный расход топливно-энергетических ресурсов на сушку и помол глины в шахтной мельнице на 10–15% меньше, чем при других схемах сушки и измельчения. При этом практически отсутствует запыленность в цехе, требуется в 5–10 раз меньше производственной площади, исключается необходимость установки машин для просеивания размолотого материала.

Шахтная мельница состоит из размольной камеры и быстро вращающегося ротора с дисками, на которых шарнирно укреплены молотки. Над мельницей расположена прямоугольная металлическая шахта высотой 9–14 м. На высоте 1 м от размольной камеры находится течка, через которую в мельницу поступает предварительно раздробленное сырье. Попадая во вращающийся ротор, оно измельчается. Источником теплоты для сушки в большинстве случаев являются отработанные дымовые газы с температурой 380–500°С и выше. Непрерывно поступая под ротор мельницы, они уносят с собой продукт помола в шахту, где он подсушивается. В результате этого более крупные частицы выпадают из газового потока и снова поступают в мельницу, где подвергаются повторному помолу, мелкие же частицы уносятся с дымовыми газами в пылеулавливающие устройства. При уменьшении скорости газового потока в шахте помол становится более тонким, при увеличении – более грубым.

Струйные мельницы применяют для сверхтонкого измельчения материала в основном в керамике, в последние годы проводятся работы по внедрению их в цементное производство. В струйной мельнице измельчение происходит без участия мелющих тел. Материал захватывается струей сжатого воздуха или перегретого пара, проходящей с большой скоростью. На пути движения взвешенных частиц устанавливают перегородки, увеличивающие число ударов частиц, т.е. измельчение происходит в результате соударений частиц друг с другом, либо удара их о перегородки. За внешней простотой устройства струйных мельниц скрывается сложное компрессорное хозяйство или котельное отделение для подготовки газа или пара. Энергетическое хозяйство струйных мельниц усложняет систему, удорожает активацию измельчением и увеличивает эксплуатационные расходы. Однако струйные мельницы обладают одним неоспоримым преимуществом – работа в них осуществляется во встречных потоках, активация происходит почти без износа рабочих органов и не сопровождается загрязнением размалываемого материала (например, отсутствует намол железа). Основным преимуществом струйных мельниц является более высокая удельная энергонапряженность, что позволяет не только существенно снизить их массу и габариты, но создает благоприятные условия для химической активации размалываемых материалов. Бесшумность работы и отсутствие пылевыделения в рабочем помещении улучшают экологические условия работы.

Сырье, перерабатываемое в силикатной промышленности, разнообразно не только по составу, физическим свойствам, но и по своей естественной влажности, что обуславливает выбор различ-

ных способов его измельчения. Существуют два основных варианта измельчения – сухое и в водной среде.

Сухое измельчение применяется для продуктов обжига (цементный клинкер, известь, шамот и пр.), а также в тех случаях, когда сырьевая шихта должна представлять собой сухой порошок (стекольные, керамические, цементные сырьевые шихты). Оно может производиться во всех рассмотренных выше типах измельчителей. Однако, каждый измельчитель имеет свои ограничения по влажности перерабатываемого сырья: шаровая мельница – *W* не более 0,5% (при более высокой влажности мельница замазывается); дезинтегратор – *W* не более 13%. Поскольку природное сырье, как правило, имеет более высокую влажность, в каждом конкретном случае должен быть решен вопрос о целесообразности предварительной сушки исходного сырья в отдельном аппарате либо о совмещении процессов сушки и помола, например в шахтной, аэробильной или шаровой мельницах. В последнем случае упрощается технологическая схема, сушка идет наиболее интенсивно. Как правило, аппараты совмещенного помола и сушки могут использоваться, если влажность сырья не превышает 10 %. При более высокой влажности необходима предварительная сушка сырья, что усложняет технологическую схему.

Сухой помол происходит особенно трудно. По мере роста удельной поверхности порошка возрастает и его поверхностная энергия, следовательно, усиливается процесс агломерации. Для успешной работы мельниц сухого помола необходимо осуществлять аспирацию – вентилировать мельничное пространство, просасывая через него воздух. Большие объемы холодного воздуха охлаждают футеровку корпуса, мелющие тела и сам материал. Кроме того, воздушный поток, проходя через мельницу, увлекает мельчайшие частицы, которые отделяются в пылеочистительных устройствах. Тем самым повышается эффективность помола и предотвращается агломерация мелких частиц. Благодаря аспирации производительность мельницы повышается на 20–25%, уменьшается пылевыделение, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда.

При измельчении плотных, трудно размалываемых материалов, например цементного клинкера, рекомендуется ввод в мельницу поверхностно-активных веществ (ПАВ). Поверхность образующихся при измельчении новых частиц адсорбирует ПАВ, что предотвращает их агрегирование. Проникая в микротрещины материала, ПАВ понижают сопротивляемость его размолу (возникают расклинивающие напряжения в микротрещинах). Это приводит к увеличению производительности мельницы на 20–30 % с соответствующим снижением удельного расхода электроэнергии.

Измельчение материалов резко активизируется в водной среде, что связано с эффектом адсорбционного понижения прочности материала, выражающегося в развитии различных дефектов при меньших напряжениях. В результате размолоспособность материалов в водной среде повышается на 15–20 % и полностью устраняется агломерация. Измельчение в водной среде получило широкое распространение при приготовлении цементных сырьевых шихт (шаровые мельницы) и керамических масс (шаровые и вибромельницы).

Мягкие породы (мел, глина) с высокой естественной влажностью в водной среде могут измельчаться за счет самораскалинивания без существенных механических усилий и, соответственно, энергетических затрат. Диспергация мела и глины в водной среде объясняется механическим разрушением конгломератов природных тонкодисперсных частиц, расклинивающим действием пленок воды, проникающей в поры породы, физико-химическими процессами, связанными с наличием зарядов на частицах глины. Для «роспуска» глин используют *болтушки*, представляющие собой бетонный резервуар диаметром 5–12 м и глубиной 2–6 м. В центре на фундаменте установлен вертикальный вал, в крестовине которого подвешены стальные бороны со съемными зубьями. Бороны при вращении разбивают куски породы и интенсивно перемешивают их с водой, поступающей в болтушку. Процесс размучивания сопровождается частичным обогащением сырья, так как из него выделяются каменистые плотные включения, которые периодически удаляются из болтушки. Этот агрегат применяется и для приготовления портландцементного сырьевого шлама при производстве цемента по мокрому способу. Основной недостаток болтушек в том, что они требуют значительных производственных площадей и не обеспечивают полного измельчения материалов.

Более эффективным и менее громоздким аппаратом для измельчения мягких материалов являются *роторные мельницы, или мельницы-мешалки*, работа которых основана на том, что в горизонтальном металлическом барабане вращается со скоростью 300–400 об/мин быстроходный ротор с билами. Куски материала, находясь в воде, подвергаются интенсивному перемешиванию, измельчаясь при соударении и взаимном трении, а также при ударе о металлическую поверхность корпуса и бил ротора.

Различают две принципиально отличающиеся схемы помола: по открытому и замкнутому циклам. По открытому циклу помола материал проходит через мельницу однократно, а по замкнутому – материал по выходе классифицируется на грубые и тонкие фракции. Крупные фракции возвращаются в мельницу на домол, а мелкие – поступают в технологический цикл.

Схема открытого цикла проста, надежна, имеет высокий коэффициент использования. Однако любые сырьевые материалы содержат примеси, отличающиеся своей размолоспособностью, а любая шихта состоит из нескольких компонентов, также отличающихся по размолоспособности. В открытом цикле легко размалываемые компоненты переизмельчаются, что приводит к неэффективности электрозатрат, а трудноразмалываемые оказываются недоизмельченными, что снижает их реакционную способность.

Высококачественные сырьевые смеси или порошкообразные продукты могут быть получены только в мельницах, работающих по замкнутому циклу, гарантирующему, что частицы некондиционных размеров не попадут в состав конечного продукта. Однако надо иметь в виду, что организация замкнутого цикла требует установки дополнительного оборудования для классификации и транспортировки, что усложняет и удорожает эксплуатацию, приводит к снижению производительности мельниц.

КЛАССИФИКАЦИЯ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Классификация – разделение твердых зернистых материалов на фракции (классы) по крупности кусков и зерен. Эта операция, с одной стороны, снижает расход энергии на измельчение, а с другой, позволяет получить продукт заданной дисперсности, не содержащий некондиционных фракций. Особенно велика значимость классификации в керамической технологии, где многие изделия получают на основе многофракционных сырьевых смесей со строго определенным соотношением размеров зерен.

Существует два основных вида классификации: механическая (разделение на ситах) и гидравлическая, основанная на различной скорости осаждения зерен разной крупности в водной или воздушной средах.

Процесс разделения сыпучих материалов на классы по крупности путем просеивания через сита называется *грохочением*. Грохочение производится на грохотах, рабочий элемент которых – колосниковая решетка, состоящая из отдельных колосников, листовая штампованная решетка (при отверстиях более 3 мм) либо проволочное сито (отверстия менее 3 мм). Материал, подлежащий классификации, перемещается по поверхности решета. Если необходимо получить несколько фракций материала, он последовательно пропускается через набор сит.

При рассеве на каждом сите образуются два продукта: верхний (не прошедший через сито) и нижний (прошедший через сито). При рассеве материала через m сит количество фракций равно

($m+1$). Существует три основных схемы рассева: 1) с последовательным выделением фракций от крупных к мелким; 2) то же, от мелких к крупным; 3) комбинированный. При использовании первой схемы крупность кусков уменьшается и, следовательно, уменьшается износ полотен сит, повышается точность рассева. Однако удаление мелких фракций на последних ступенях рассева значительно увеличивает пыление. Применение второй схемы исключает этот недостаток, но увеличивает износ полотен и понижает точность рассева.

Грохочение достаточно крупных зерен применяется при подготовке фракционированного известняка для обжига в шахтных печах, а также при многостадийном дроблении твердых материалов для отделения кондиционных фракций. Грохочение на проволочных ситах широко используется в стекольной технологии и на керамических заводах.

Сита могут быть вращающимися (барабанными или призматическими), плоскими качающимися и вибрационными. На стекольных заводах часто применяют для одновременной сушки и классификации песка барабанный многогранный грохот (сито-бурат). Такой грохот представляет собой призму, грани которой являются металлическими сетками. Песок подается внутрь вращающегося бурата и просеивается через сетки. Не прошедшие через сетки зерна удаляются с другого конца бурата.

На эффективность рассева влияют влажность материала, угол наклона сит к горизонту, толщина слоя материала, лежащего на сите, форма и расположение отверстий, амплитуда колебаний сит и др. Труднее просеиваются пластинчатые зерна. С повышением влажности эффективность грохочения вначале уменьшается, а затем снова возрастает. Применяют следующие виды грохочения:

- предварительное, при котором из исходной массы выделяется негабаритный материал, либо материал, не требующий дробления;
- контрольное, применяемое для контроля крупности готового продукта и выделения отходов. Зерна, крупнее заданного размера, возвращаются на повторное дробление;
- окончательное – для разделения продукта на товарные фракции.

Эффективность грохочения резко снижается с уменьшением размера частиц. Для тонкодисперсных продуктов используют методы разделения по фракциям, основанные на различии в скорости падения частиц в воздушной или жидкой средах.

Разделение материалов в газовых средах называют воздушной сепарацией, а в жидких – гидравлической классификацией.

Воздушную сепарацию применяют для сухих порошкообразных материалов крупностью менее 1 мм. Она широко используется при помоле цемента, гипса, извести, сухой глины. Аппараты для воздушной сепарации называют сепараторами. Материал транспортируется к сепаратору двумя способами: пневматическим в струе воздуха, просасываемого через мельницу, и механическим с помощью элеваторов. Соответственно используют и различные типы сепараторов: проходные или циркуляционные.

В проходном сепараторе (рис. 2.10 а) воздух или горячие газы с исходным материалом по патрубку (1) поступают в полость между корпусами (2) и (3). За счет внезапного расширения канала скорость воздуха падает и крупные частицы, выпадая из взвесьнесущего потока, через патрубок (7) отводятся на домол. Поток по направляющим лопаткам (4) поступает во внутренний конус (3),

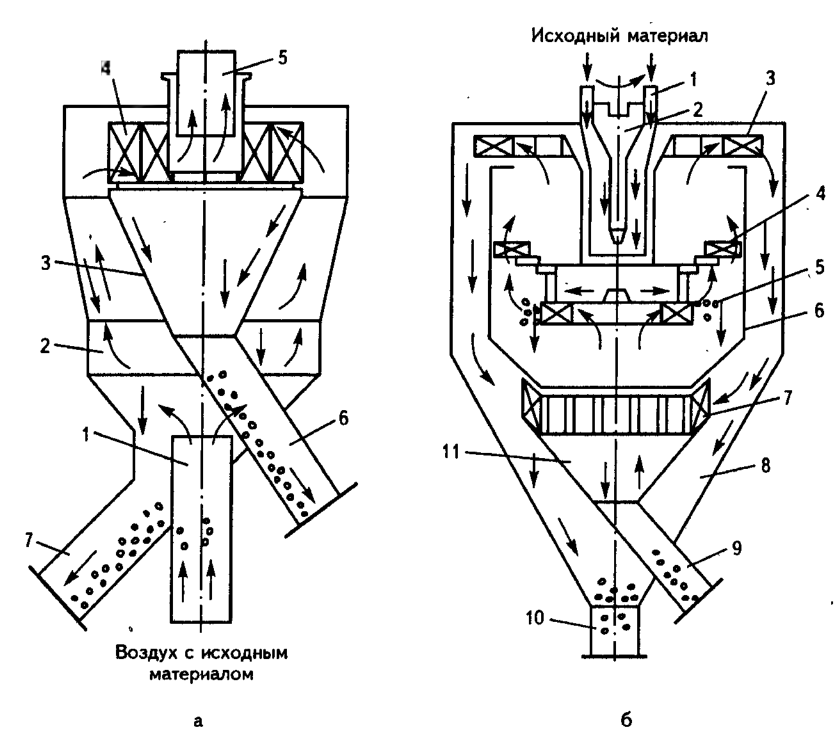


Рис. 2.10. Принципиальная схема проходного (а) и циркуляционного (б) сепаратора: а) 1 – входной патрубок; 2 – внешний корпус; 3 – внутренний корпус; 4 – направляющие лопатки; 5 – выходной патрубок; 6,7 – разгрузочные патрубки мелкой и крупной фракции соответственно; б) 1 – входной патрубок; 2 – вал; 3 – вентилятор; 4 – крыльчатка; 5 – диск; 6 – внутренний корпус; 7 – жалюзи; 8 – внешний корпус; 9 и 10 – выгрузочные патрубки крупной и мелкой фракции, соответственно; 11 – воронка

где закручивается. Регулируя угол поворота лопаток, меняют направление и скорость потока, варьируя тем самым границы разделения частиц. Мелкие частицы, выпадая из потока, отводятся по патрубку (6), а воздух с взвешенной пылью направляется по патрубку (5) в пылеосадительные устройства.

Схемы, включающие мельницы с проходными сепараторами, рассчитаны в первую очередь на измельчение сырьевых материалов одновременно с сушкой. Мельницы работают при невысокой температуре газового потока, что дает возможность использовать отходящие газы вращающихся печей. Преимуществами мельниц с проходными сепараторами являются: более полное использование теплоты отходящих газов; меньшие капитальные затраты на установку; лучшие условия эксплуатации. Однако через мельницу такого типа приходится пропускать большее количество сушильного агента $(2\div3)\cdot10^4$ м^3/ч, что требует высокого расхода электроэнергии.

В циркуляционных сепараторах (рис.2.10б) пылевоздушная смесь образуется непосредственно в самом аппарате. По патрубку (1) классифицируемый материал попадает на вращающийся диск (5), расположенный на валу (2). Крупные частицы под действием силы тяжести падают вниз или же под действием центробежных сил отбрасываются на внутренний корпус (6). В обоих случаях они через воронку (11) попадают в выгрузочный патрубок (9). Вращающиеся вместе с диском (5) вентилятор (3) и крыльчатка (4) засасывают воздух из нижней зоны, который, поднимаясь вверх, подхватывает более мелкие частицы и поступает в пространство между между внутренним (6) и внешним (8) корпусами, двигаясь по спирали вниз. Центробежная сила отбрасывает мелкие частицы к стенкам, где они, теряя скорость, выпадают из потока и стекают в патрубок (10). Через жалюзи (7) воздух снова поступает во внутренний корпус, где процесс повторяется. Граница разделения регулируется изменением угла установки жалюзей и радиуса расположения лопастей крыльчатки.

Циркуляционные аппараты по сравнению с проходными более компактны и экономичны. Объем сушильного агента в них может быть существенно ниже, а температура его повышена до 600–650°С. Сушка материалов производится путем подачи горячих газов в мельницу и сепаратор или только в сепаратор. При этом питание мельницы иногда осуществляется через сепаратор. Такие сепараторы используют также для классификации материалов, не требующих сушки, в частности, ими оборудуются цементные мельницы.

Воздушная сепарация позволяет повысить производительность помольного агрегата на 25–50 % за счет своевременного удаления

готового продукта и снизить удельные затраты энергии на 10–20%, причем тем больше, чем выше тонкость помола.

Крупность материала, подвергаемого гидравлической классификации, в основном не превышает 5 мм. Гидравлическая классификация позволяет фракционировать сравнительно грубодисперсные смеси (например, песок) и отделять некондиционные грубые частицы в наиболее тонкодисперсных шламах и шликерах.

Для выделения в песках фракций с размером менее 0,15 мм и обезвоживания их до транспортабельного состояния используют механические классификаторы. Их принцип действия основан на различной скорости падения частиц в горизонтальном потоке пульпы. В наклонном корыте находится перемешивающее устройство, перемещающее песок вверх. Более мелкие зерна взмучиваются и смываются водой в нижнюю часть корыта.

Для классификации цементных шламов широкое применение нашли дуговые грохоты (рис. 2.11) , имеющие вогнутую рабочую поверхность просева. Шлам поступает на сито по касательной под напором 0,15–0,17 МПа и движется с большой скоростью, что обеспечивает интенсивность классификации. Дуговой грохот отличается высокой удельной производительностью, отсутствием движущихся частей. На современном этапе это наиболее совершенный аппарат для классификации шламов, обладающий самой высокой точностью разделения.

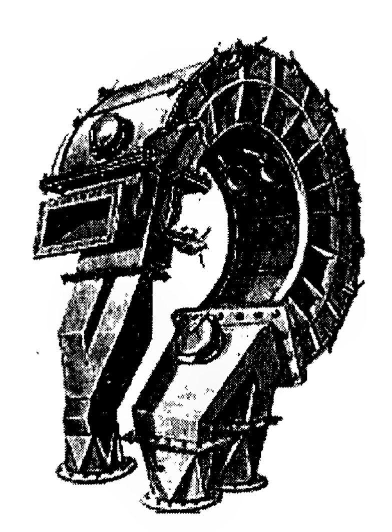


Рис. 2.11. Дуговой грохот

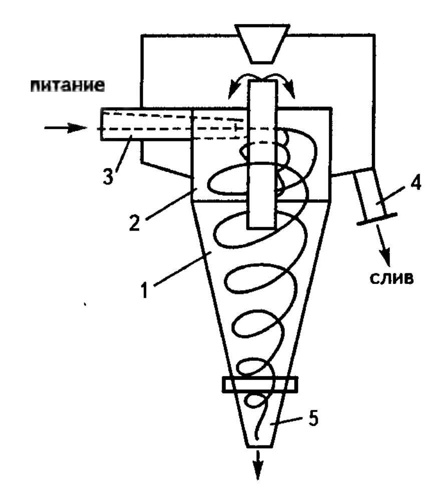


Рис. 2.12. Схема гидроциклона: 1 – конус; 2 – питающий короб; 3 – патрубок; 4 – переливной короб с патрубком; 5 – разгрузочная течка крупного материала

Наряду с различными типами грохотов классификацию шламов производят в гидроциклонах. Гидроциклон (рис. 2.12) состоит из круглого питающего короба с патрубком для подачи шлама, установленным тангенциально к поверхности короба. Под коробом размещается конус, а сверху переливной круглый короб с патрубком, также тангенциальным к поверхности короба, через который удаляется готовый шлам. Благодаря тангенциальному поступлению шлама в гидроциклон его струя образует завихряющийся поток, из которого под влиянием центробежной силы отбрасываются крупные частицы материала. Затем эти частицы по внутренней поверхности скатываются вниз в кожух и возвращаются на доизмельчение. Кондиционный шлам удаляется из гидроциклона. Установка гидроклассификаторов в замкнутом цикле помола позволяет увеличить производительность мельниц по готовому продукту на 40–50 % по сравнению с открытым циклом при снижении удельных затрат электроэнергии и мелющих тел на 30–35 %.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СЫРЬЕВЫХ ШИХТ

Шихтой называют однородную смесь предварительно подготовленных дисперсных сырьевых материалов, дозировка которых соответствует заданному рецепту. Большинство силикатных материалов получают на основе многокомпонентных шихт. Важнейшее требование к шихте – ее однородность, так как только из такой шихты можно получить качественные продукты и изделия.

В силикатной технологии широко применяется как перемешивание сухих компонентов, так и приготовление полусухих, пластичных и литых масс. Способы перемешивания и выбор соответствующей аппаратуры определяются целью перемешивания и агрегатным состоянием перемешиваемых материалов.

Основная задача этого технологического передела – получение однородной смеси компонентов, то есть гомогенизация составляющих смеси. Смешение шихт – процесс, зависящий от многих параметров. Его скорость и результат во многом определяются формой и величиной частиц, зерновым составом шихты и каждого компонента в отдельности, числом смешиваемых компонентов и соотношением их количеств, плотностями смешиваемых компонентов и их коэффициентами трения, степенью увлажнения и способностью к слипанию отдельных частиц, степенью измельчения зернового состава в процессе перемешивания. Перемешивание осуществляют в специальных аппаратах – смесителях, конструкция которых зависит от характера смеси и требуемой производительности.

В цементном производстве перемешивание компонентов в основном совмещается с их тонким измельчением в шаровой мельнице. Получаемая либо в виде шлама, либо в виде сырьевой муки шихта достаточно однородна. Однако в процессе приготовления возникают неизбежные колебания химического состава из-за неоднородности сырьевых компонентов, а также погрешностей в дозировании. Поэтому перед обжигом шихты ее состав необходимо корректировать путем добавления расчетного количества корректировочного шлама или муки известного состава. Затем основную и корректировочную смесь перемешивают (гомогенизируют).

При приготовлении цементной сырьевой смеси в виде шлама его обработку проводят в специальных емкостях большого объема – шламбассейнах – вертикальных (V = 400–1000 м^3) и горизонтальных (V = 8000–10000 м^3). Вертикальные бассейны применяют в основном для корректирования и перемешивания шлама, а горизонтальные – для создания запаса шлама. В вертикальных бассейнах перемешивание осуществляют пневматически – сжатым воздухом, в горизонтальных – сочетают пневматическое и механическое перемешивание.

Гомогенизация порошкообразных сырьевых смесей производится в железобетонных или металлических силосах емкостью до 2000 т. Перемешивание производится сжатым воздухом, подаваемым в силос снизу через микропористые керамические или бронзовые плитки. Под давлением воздуха 0,2–0,3 МПа сырьевая смесь становится текучей и интенсивно перемешивается. Для полной гомогенизации необходимо 1–2 ч. Перемешивание имеет важное значение не только при гомогенизации, но и при хранении шламов и порошков, позволяя предотвратить их структурирование.

В стекольной промышленности наиболее распространены тарельчатые смесители периодического действия. Интенсивность перемешивания обеспечивается тем, что чаша смесителя перемещается по часовой стрелке, а два вертикальных вала с тремя лопатками – против. В тарельчатом смесителе (объем ~ 500 л) материалы перемешиваются за 2,5–3 мин. На однородность влияют зерновой состав сырьевых материалов, их влажность, качество и продолжительность перемешивания. В стекольных шихтах рекомендуется увлажнять песок, а к нему затем добавлять другие сухие компоненты.

Вопросы измельчения, классификации и перемешивания рассмотрены ранее в разделе 2.2. Необходимо отметить, что для большинства керамических изделий превалирующее значение имеют как степень полидисперсности компонентов сырьевой массы, так и равномерность распределения в ней воды.

В высококачественных массах (особенно грубозернистых) особенно важное значение приобретает не только средняя дисперс-

ность частиц, но и их гранулометрия (соотношение количества зерен различных размеров). Именно этот фактор является основным при формировании наиболее плотного сырца. Регулируя гранулометрический состав, можно добиться наиболее плотной структуры. Плотность укладки определяется размером частиц, их формой и полифракционностью. Слой шаров одного размера (монофракционный зерновой состав) теоретически не может иметь пористость (пустотность) ниже 26%, практически же она составляет ~ 37%. Плотность упаковки может быть повышена, если в промежутки между шарами укладываются шары меньшего размера (двухфракционный состав), при этом количество и размеры частиц мелкой фракции должны быть определенными. Для формования полуфабриката высокой плотности наиболее эффективны прерывные укладки на основе 2–3 различных фракций зерен. В этом случае исходят из того, что:

а) размер каждой фракции должен быть меньше, чем размер пустот, образуемых более крупной фракцией – соотношение $D_1 : D_2 = 1 : 8 \div 10$;

б) массовое соотношение крупной и мелкой фракций определяется объемом пустот (например, в 2-х фракционной смеси количество крупной фракции составляет примерно 70%, а мелкой – 30%);

в) чем больше в системе фракций (полифракционные порошки), тем выше плотность упаковки, но реально обеспечить более 3-х фракций в смеси достаточно трудно, поэтому на практике используют трехфракционные смеси. Тогда соотношение количеств крупной (К), средней (С) и мелкой (М) фракций следующее: К : С : М = (60÷65) : (25÷30) : 10%.

Особенно разнообразны способы перемешивания керамических шихт. Это связано, с одной стороны, с необходимостью полного разрушения структуры основного компонента шихт – глины. Керамические изделия высокого качества можно получить только тогда, когда естественная структура глин полностью разрушена, исходные материалы достаточно тонко измельчены, разрыхлены и тщательно перемешаны до получения однородной, легко формуемой массы. С другой стороны, разнообразие способов перемешивания обусловлено тем, что керамические сырьевые шихты могут иметь различную влажность (от 5 до 50 %) , то есть готовятся как в виде сухих порошков, так и в виде пластичных масс (паст) или шликеров (текучих суспензий). Кроме того, возможны варианты, когда один компонент готовится в виде сухого порошка, а другой – в виде шликера, после чего они смешиваются до получения однородной массы с заданной влажностью.

Аппараты для смешивания керамических шихт можно подразделить на две группы:

• для смешения сухих и пластических материалов (мешалки лопастного типа, мешалки с Z–образными валами (массомески), смесительные бегуны, мешалки со сложным движением перемешиваемой массы);

• для перемешивания жидких масс (лопастные мешалки, пропеллерные мешалки, мешалки с применением жидкого воздуха) (рис. 2.13).

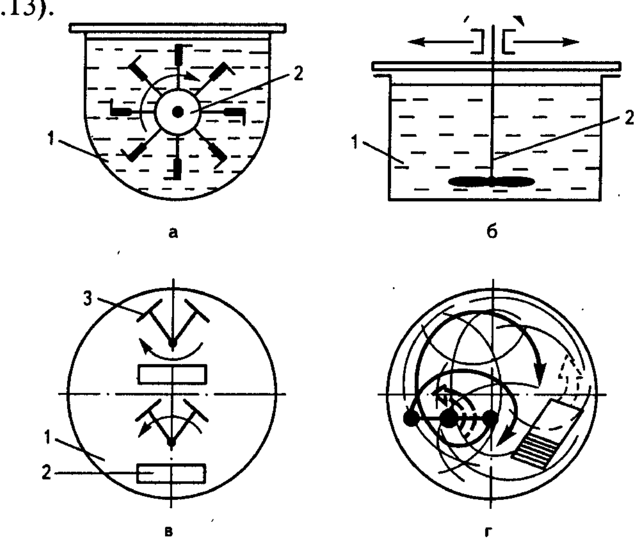


Рис. 2.13. Принципиальные схемы смесителей: а) лопастной: 1 – корпус, 2 – вал с лопастями; б) пропеллерный: 1 – корпус; 2 – вал с мешалкой; в) бегуны: 1 – корпус; 2 – бегуны; 3 – лопасти; г) со сложным движением материала

Лопастные мешалки (одно- и двухвальные) применяют для перемешивания грубозернистых керамических масс из компонентов, полученных сухим помолом, (производство кирпича, огнеупоров и пр.). Это корытообразный желоб, внутри которого вращаются один или два параллельно установленных вала с укрепленными по винтовой линии лопастями. Благодаря такому размещению лопастей при их вращении происходит перемешивание, а также частичное измельчение отдельных комьев при одновременном перемещении массы к разгрузочному отверстию. Двухвальные мешалки при относительно меньшей длине дают значительно более высокую степень перемешивания. Как правило, перемешивание компонентов совмещается с их увлажнением. Все это повышает пластичность керамической массы. Достаточная степень увлажнения подобных масс (W= 17–20%) приводит к раз-

моканию и набуханию зерен связующей глины. Образование глинистых прослоек на поверхности зерен отощающих материалов (песка) и необходимое сцепление между ними достигаются без воздействия значительных внешних усилий. Еще лучшие результаты дает пароувлажнение. Увлажнение глины паром ускоряет размокание и повышает равномерность увлажнения массы.

Однако строение массы после переработки в таких мешалках остается рыхлым – в массах содержится много вовлеченного воздуха, который перед формованием необходимо максимально удалить для получения наиболее плотного сырца. Поэтому массы подвергают обязательному вакуумированию.

Лопастные мешалки благодаря простоте конструкции, непрерывности действия, большой производительности и легкости обслуживания получили сравнительно широкое распространение в промышленности строительных материалов и особенно при производстве кирпича и огнеупоров. Негативными моментами в работе этих мешалок являются недостаточно тщательное перемешивание, засасывание лопастями воздуха и неравномерность увлажнения всей перемешиваемой массы (колебания 2–3%).

Мешалки с Z-образными валами обеспечивают более тщательное перемешивание и высокую степень однородности массы по влажности. Их применяют для смешения вязких, пластичных и тестообразных материалов. Перемешивание осуществляется самими вращающимися валами, которым придается Z-образная форма. Между стенками корпуса и лопастями имеется минимальный зазор (несколько мм).

Смесительные бегуны получили широкое распространение в огнеупорной промышленности при производстве динаса, а также кирпича и черепицы. Смешение масс происходит при одновременном ее измельчении путем истирания и раздавливания катками. Такая обработка ведет к повышению пластичности масс. По конструкции смесительные бегуны похожи на соответствующий помольный агрегат, однако они отличаются тем, что катки в них, предназначенные главным образом для смешения и уплотнения шихты, а не для измельчения, имеют меньшую массу. Смесительные бегуны – машина периодического действия. Непосредственно процесс смешения длится 4–8 мин, а общий цикл (с загрузкой и выгрузкой) составляет 12–20 мин.

Мешалки со сложным движением перемешиваемых масс дают однородную и достаточно уплотненную смесь, вследствие чего они могут применяться при производстве изделий с высокими требованиями к качеству сырьевых масс. Сложная траектория движения перемешиваемого материала обеспечивается вращением чаши

и установленными под разным углом лопатками. Во время работы мешалки каждая частица смеси проходит спиралеобразный путь, двигаясь от периферии к центру, описывая при этом кривые, не совпадающие между собой на протяжении всего пути (см. рис 2.13), что способствует интенсивному перемешиванию и уплотнению за достаточно короткий промежуток времени (6–7 мин).

Пропеллерные мешалки применяют для смешения жидких компонентов и для распускания пластичных материалов при приготовлении шликеров в производстве фарфора, фаянса и глазури. Они просты по конструкции и эффективны в работе. При вращении пропеллера образуется непрерывный поток жидкости. Винт направляет суспензию вниз, ударяясь о дно, она поднимается вверх у стенок. Куски материала, ударяясь о лопасти винта, дно и стенки резервуара, постепенно измельчаются. К достоинствам этого типа смесителей следует отнести простоту их конструкции, компактность и низкую энергоемкость.

СТРУКТУРА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЫРЬЕВЫХ ШИХТ

Сырьевые шихты получают в виде сухих порошков, пластичных масс или жидких суспензий (шламов или шликеров). При значительном разнообразии их химического состава и количества присутствующей жидкой фазы сырьевые шихты имеют ряд общих признаков, определяющих в свою очередь общность их свойств и поведения в ходе дальнейшей переработки. Все они тонкодисперсные системы, близкие к коллоидным – термодинамически активным агрегативно неустойчивые, способные к саморегулированию свойств и чувствительные к внешнему воздействию. Эти системы обладают высокой поверхностной энергией.

По законам термодинамики

$$F = \sigma \cdot S \to \min,$$

где F – величина силы, действующей на межфазной границе, σ – удельное поверхностное натяжение на границе фаз, S – величина межфазной поверхности.

В системе «твердое вещество – газовая фаза» σ практически не меняется, остается один путь $S \to \min$, а это возможно за счет укрупнения размера частиц, агломерации их в более крупные агрегаты. Поэтому все сырьевые шихты склонны к структурообразованию и обладают определенной структурой.

Сырьевые цементные шламы и глиняные шликера – полидисперсные и полиминеральные суспензии, в которых твердая фаза представлена частичками известняка, глины, кварца и других минералов, а жидкая – водой (иногда раствором электролитов –

для глиняных шликеров). Размер твердых частиц колеблется в широких пределах – от тысяч нанометров до сотен микрометров и более. Крупные фракции представлены в основном непластичными минералами (кварцем, известняком, полевым шпатом), а мелкие – глинистыми минералами, аморфной кремнекислотой, гидроксидами железа, алюминия.

Структура шламов и шликеров представляется в виде пространственной сетки – каркаса, образованной молекулярным сцеплением друг с другом атомов, ионов, молекул коллоидных и дисперсных частиц. Такая система способна после разрыва связей под действием внешней приложенной силы снова восстанавливать свою структуру. Это свойство называется тиксотропностью и объясняется оно тем, что шлам структурирован. Частицы, образующие такие структуры, связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами через тонкие прослойки жидкой среды, которые дают возможность восстанавливать контакты в результате благоприятных соударений при броуновском движении. Такая структура, с одной стороны, обеспечивает текучесть шламов и шликеров, возможность их перемешивания (гомогенизации), а с другой – предотвращает расслаивание, способствует обеспечению их гомогенности.

Шламы и шликера имеют мицеллярное строение. Можно выделить три типа находящейся в них воды:

- прочно связанная в сольватных оболочках минеральных частиц, когда диполи воды имеют определенную устойчивую ориентацию, а толщина оболочек составляет сотни нм;
- вода, входящая в рыхлосвязанный диффузионный слой, находящийся за сольватной оболочкой, в которой степень упорядоченности диполей воды уже существенно ниже. При этом степень ориентации обратно пропорциональна расстоянию от этой поверхности;
- свободная вода – это вода, находящаяся в пространстве между частицами и не входящая ни в сольватный, ни в диффузионный слой.

В состояния покоя большинство гидратированых частиц шлама (шликера) имеет поверхности контакта, что делает систему структурированной и вязкой. Если на систему воздействовать механическим путем, то диффузные оболочки в мицеллах сжимаются за счет перевода части воды из диффузной области в разряд свободной, располагающейся в прослойках. Эти прослойки позволяют агрегатам скользить по поверхности подобных себе частиц, при этом текучесть повышается. Таким образом, для разрушения структуры шлама или шликера и увеличения его текучести требуется его интенсивная механическая обработка.

Реологические свойства шламов и шликеров регулируют также, вводя в их состав добавки-разжижители: щелочные электролиты или поверхностно-активные вещества (ПАВ). Действие органических разжижителей более универсально и меньше зависит от состава шлама. Применение разжижителей позволяет снизить влажность цементных шламов на 3–4% без снижения их текучести и соответственно сократить расход теплоты на сушку, что улучшает технико-экономические показатели обжиговых и сушильных агрегатов. Так, в цементном производстве снижение влажности сырьевого шлама на 1% приводит к повышению производительности печи примерно на 1% с одновременным снижением расхода топлива на 1–1,5%. У керамических шликеров эффект снижения влажности может быть значительно выше (10% и более).

Еще более интенсивно структурообразование идет в сухих порошкообразных смесях, когда водные прослойки не препятствуют контакту частиц. В любой момент времени при помоле, транспортировании, перемешивании порошков между частицами возникают и разрушаются миллионы контактов. Такие контакты называют аутогезионными. При оставлении порошка в покое структурообразование резко интенсифицируется, формируется порошковое тело с миллионами и миллиардами контактов, обладающее в зависимости от условий заметной прочностью.

Аутогезионный контакт формируется под действием внешних сил, величина и происхождение которых может быть различной. В зависимости от условий сближения частиц (усилие поджима, температура, вид среды и т.д.) возникают как «слабые» контакты с прочностью, обусловленной ван-дер-ваальсовыми силами, так и развитые фазовые (когезионные) контакты с прочностью, обусловленной валентными силами.

Прочность дисперсных структур, формирующихся в порошках, зависит от размера частиц (чем дисперсность выше, тем сильнее взаимодействие), их формы (угловатая форма способствует повышению прочности структуры), шероховатости и природы материала, а также от условий хранения (увеличение высоты столба порошка и его влажности ведет к усилению контактов). Аутогезионные свойства порошков особенно наглядно проявляются при длительном их хранении.

Образование пористых дисперсных структур при аутогезионном взаимодействии порошкообразных материалов вызывает ряд осложнений в ходе технологических процессов. Усложняется выгрузка силосов (цемента, сырьевых смесей) вследствие сводообразования и зависания материала на стенках. Пылеулавливающие аппараты забиваются пылью, трудности ее удаления заставляют

при проектировании пылеулавливающих систем усложнять их конструкцию, повышать расход энергии на очистку. Поэтому необходимо предотвращать образование аутогезионных контактов и разрушать их в случае возникновения. Решается эта задача в основном аэрацией порошков.

Управление процессами структурообразования особенно важно, поскольку получение любого материала – это непрерывный процесс структурообразования, конечная цель которого формирование в изделии плотной однородной бездефектной структуры, а основа достижения этой цели закладывается уже при измельчении и перемешивании сырьевых шихт.

ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ СЫРЬЕВЫХ ШИХТ

Шламы и шликера транспортируют мембранными и центробежными насосами. В мембранном насосе жидкая масса проталкивается в трубопровод периодическим ходом поршня через гибкую мембрану. Центробежный насос транспортирует массу движением вращающегося колеса с лопатками. Преимущества центробежных насосов: отсутствие клапанов, большее число оборотов рабочего колеса, легкость регулировки количества перемещаемой жидкости. Их используют для перекачки больших масс шламов, в частности, на цементных заводах.

Для транспортирования порошков используют два способа: механический и пневматический. При механическом транспортировании горизонтальное перемещение порошка производят шнеками, а вертикальное – ковшовыми элеваторами. Расход энергии на механическое транспортирование в 2–3 раза меньше, чем в системах пневмотранспорта, однако сложность конструкции и обилие движущихся агрегатов затрудняет работу механических систем. Поэтому этот способ практикуется при небольших объемах перемещаемых продуктов и ограниченном расстоянии транспортировки.

На современных мощных заводах наибольшее распространение получила пневматическая транспортировка порошкообразных продуктов с помощью винтовых и камерных насосов. Основные ее преимущества: возможность перемещения на большие расстояния, отсутствие пыления и потерь, простота и надежность эксплуатации. При скорости 15–30 м/с зерна порошка удерживаются в воздушном потоке во взвешенном состоянии, а при выходе в силос скорость резко падает, и они выпадают из аэросмеси.

Сейчас широкое применение нашел аэрационно-пневматический способ транспортирования, позволяющий в 10–20 раз повысить концентрацию порошка в транспортируемой смеси по сравнению с пневматическим, снизить в несколько раз расход воздуха и удельный расход электроэнергии, увеличить КПД установки. К средствам аэрационно-пневматического транспорта порошка относятся аэрационные желоба. Аэрационный желоб разделен по высоте на две части специальной воздухопроницаемой перегородкой. Нижний лоток служит воздуховодом, куда нагнетается сжатый воздух, а в верхний лоток (транспортный) поступает порошок, насыщаемый воздухом. В результате порошок приобретает текучесть, близкую к жидкости. Поскольку аэрожелоб устанавливают под углом 4–6°, порошок может перемещаться самотеком на большие расстояния. Аэрожелоба просты в изготовлении, монтаже и эксплуатации, износоустойчивы, исключают потери материала от пыления и обеспечивают нормальные условия работы обслуживающего персонала.

Транспортировка порошкообразных продуктов всегда сопряжена с опасностью пыления и ухудшением санитарно-гигиенических условий труда персонала. Кроме того, способ транспортирования может вызывать расслоение порошкообразной шихты. В связи с этим необходимо стремиться к сокращению пути транспортирования и уменьшению количества сотрясений. Эффективными способами борьбы с расслаиванием шихты являются ее брикетирование (на валковых или револьверных прессах) или грануляция (в тарельчатых грануляторах).

Изложенные в данной главе сведения наглядно свидетельствуют об общности большинства технологических процессов, используемых при производстве вяжущих материалов, керамики и стекла. Специфика состоит в построении технологической схемы и выборе необходимого оборудования, отвечающего решаемой задаче. Конкретные варианты технологических схем получения различных материалов будут представлены в соответствующих главах учебника. Там же будут рассмотрены наиболее специфичные операции различных ветвей силикатной технологии: формование и тепловая обработка.

3. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. История вяжущих материалов

Первое вяжущее вещество, которое использовал человек, была природная необожженная глина. Однако со временем из-за ее слабых вяжущих свойств и малой стойкости во влажных условиях она перестала удовлетворять требованиям строителей. Первые способы получения искусственных вяжущих (гипсовых и известковых) были изобретены уже за 2500–3000 лет до н.э. Они заключались в обжиге и последующем тонком измельчении продуктов обжига некоторых горных пород – гипсового камня и известняка.

Со временем научились повышать водостойкость известковых растворов, вводя в них тонкомолотые обожженную глину, бой кирпича или вулканические породы, известные под общим названием «пуццоланы». Так их называли древние римляне по месту залежей близь города Поццуоли.

На Руси развитие производства вяжущих материалов связано со строительством древних городов – Киева, Новгорода, Ростова, Владимира, Москвы. Эти материалы использовали при возведении крепостных стен, башен, соборов. Древнейшее сооружение, построенное на извести – Десятинная церковь в Киеве (990 г). На извести же были сложены в 1485–1495 гг. стены Московского Кремля. В 1584 г. в Москве был учрежден «Каменный приказ», который наряду с заготовкой строительного камня и выпуском кирпича ведал также производством извести.

Несколько тысячелетий гипс и воздушная известь были единственными искусственно получаемыми вяжущими материалами. Основным их недостатком является низкая водостойкость. Развитие мореплавания в XVII–XVIII веках потребовало для строительства портовых сооружений создания новых вяжущих, устойчивых к действию воды. В 1756 г. англичанин Д. Смитон обжигом известняка с примесями глины получил водостойкое вяжущее, названное гидравлической известью. В 1796 г. англичанином Д. Паркером был запатентован романцемент, способный твердеть как на воздухе, так и в воде. Его получали из мергелей, содержащих более 25% глинистого компонента. По сравнению с гипсом и воздушной известью эти строительные материалы обладали несомненным преимуществом – водостойкостью. Поэтому они быстро вошли в строительную практику и до второй половины XIX в. являлись основными вяжущими веществами для гидротехнических сооружений.

После Отечественной войны 1812 г. в Москве развернулись масштабные строительные работы. Начальник военно-рабочей бригады мастерских команд, производивших строительные работы в Кремле, Е.Г. Челиев обобщил накопленный опыт и описал способ производства гидравлического вяжущего. В 1825 г. была издана его книга «Полное наставление как изготовлять дешевый и лучший мертель или цемент, весьма прочный для подводных строений, как-то: каналов, мостов, бассейнов, плотин, подвалов, погребов и штукатурки каменных и деревянных строений».

В Англии в этом же направлении работал Д. Аспдин. В 1824 г. он получил патент на «Усовершенствованный способ производства искусственного камня». Из-за своего сходства с портландским камнем, добываемым вблизи г. Портленда, вяжущее было названо портландцементом. Хотя это название сохранилось и поныне, полученное Д.Аспдином вяжущее не было портландцементом в современном смысле этого слова. Оно представляло собой разновидность романцемента с несколько повышенной температурой обжига. Гидравлическое вяжущее, описанное Е. Челиевым, ближе по свойствам современному портландцементу и по качеству превосходило портландцемент Д. Аспдина.

Со второй половины XIX в. портландцемент прочно вошел в строительную практику. В России над его совершенствованием много работал А.Р. Шуляченко, которого называют «отцом» русского цементного производства. В 1856 г. был пущен в действие первый русский завод по выпуску портландцемента в г. Гроздец, затем были построены заводы в Риге (1866 г.), Щурове (1870 г.), Пунане-Кунда (1871 г.), Подольске (1874 г.), Новороссийске (1882 г.). К началу первой мировой войны в России работало 60 цементных заводов общей производительностью около 1,6 млн. т цемента. Одновременно росло производство извести и гипса.

В 1880 г. немецким ученым Михаэлисом был предложен способ приготовления силикатного кирпича с применением автоклавной обработки сырца. Древнейший строительный материал – известь – получил новое применение: Россия в конце XIX в. одной из первых стран в мире начала массовый выпуск силикатного кирпича.

Одновременно с совершенствованием технологии производства портландцемента велась разработка новых гидравлических вяжущих. Для строительства подземных и гидротехнических сооружений начали применять пуццолановый портландцемент, представляющий собой смесь портландцемента и активной минеральной добавки, повышающей водостойкость изделий. Развитие металлургического производства дало цементной промышленности возможность использовать доменные шлаки, на их основе производят шлакопортландцемент и другие смешанные шлаковые вяжущие.

В 1908 г. на основе исследований французского ученого Бидо и американского Шпекмана, было получено новое вяжущее вещество – глиноземистый цемент, отличающийся быстрым нарастанием прочности.

Современная строительная индустрия предъявляет к вяжущим материалам новые требования. Для производства железобетона нужен быстротвердеющий портландцемент, для сооружения бетонных дорог – цемент, обладающий повышенной деформативной устойчивостью, морозостойкостью, малой истираемостью, для декоративных целей необходимы белые и цветные цементы, а для ремонтных работ – быстротвердеющие и расширяющиеся цементы. В соответствии с требованиями строителей разработаны технологии производства соответствующих специальных цементов. Их ассортимент постоянно расширяется, сейчас в стране выпускается около 30 различных видов цемента. Одновременно повышается качество цемента, растет его средняя марка. Сбывается предсказание Д.И. Менделеева, сказавшего в 1891 году, что цемент «составляющий одно из важнейших приобретений между приложениями химии и потребностями жизни, есть строительный материал будущего».

Индустрия вяжущих материалов играет важную роль в современном общественном и экономическом развитии, так как во многом определяет потенциал промышленного и жилищного строительства. Чтобы построить 1 $м^2$ жилой площади, в среднем нужно израсходовать примерно 300 кг вяжущих материалов. От темпов роста выпуска вяжущих материалов зависят масштабы капитального строительства, его экономичность и технический уровень. Цементы принадлежат к немногим важнейшим видам продукции, объем выпуска которых определяет экономический потенциал страны и уровень технического прогресса. При этом каждый вид вяжущего в соответствии с особенностями их свойств имеет свое назначение.

В основу классификации современной широкой палитры вяжущих веществ, как правило, положены условия, в которых они

проявляют свои вяжущие свойства. С этой точки зрения вяжущие можно разделить на 4 группы: воздушные, гидравлические, автоклавные, термотвердеющие.

Воздушные вяжущие вещества при затворении водой схватываются, твердеют и превращаются в камень только на воздухе. Образовавшийся камень длительно сохраняет прочность также только в воздушной среде. Такие материалы применяют лишь в надземных сооружениях, не подвергающихся действию воды и в основном для внутренних помещений. К этой группе относятся строительная воздушная известь, гипсовые и магнезиальные вяжущие материалы.

Гидравлические вяжущие вещества (цементы) способны при затворении водой после предварительного затвердевания на воздухе продолжать твердеть в воде, сохраняя и наращивая свою прочность. К ним относятся портландцемент, глиноземистый цемент, шлакопортландцемент и др.

Автоклавные вяжущие материалы превращаются в камень лишь при гидротермальной обработке в среде насыщенного водяного пара при температурах 150–200°С и давлении 0,9–1,3 МПа, то есть в автоклаве. Это известково-кремнеземистые вяжущие, на основе которых получают силикатный кирпич и силикатные бетоны.

Термотвердеющие вяжущие вещества твердеют только при термообработке при температурах выше 20°С, как правило, до 400°С, например, фосфатные цементы.

3.2. Производство гипсовых вяжущих материалов

Гипсовыми вяжущими материалами называют тонкоизмельченные продукты термической обработки естественных или искусственных разновидностей сульфата кальция, способные после затворения водой схватываться, твердеть и превращаться в камень на воздухе.

Различают низкообжиговые и высокообжиговые гипсовые вяжущие вещества. *Низкообжиговые гипсовые вяжущие* получают при температурах 140–180°С. Они состоят в основном из полуводного гипса ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) и быстро твердеют. К ним относятся строительный, высокопрочный, формовочный и медицинский гипс. *Высокообжиговые гипсовые вяжущие* получают при температурах 600–1000°С. Они состоят преимущественно из безводного сульфата кальция (ангидрита) и медленно твердеют. К ним относятся ан-

гидритовый цемент и высокообжиговый эстрих-гипс. Гипсовые вяжущие также входят в состав многих смешанных вяжущих, в которых основой композиции является полуводный гипс, а вторым компонентом – известь, цемент, измельченные гранулированные доменные шлаки.

Основное сырье для производства гипсовых вяжущих – природный гипсовый камень ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Также могут быть использованы природный ангидрит ($CaSO_4$) и отходы химического производства – фосфогипс и борогипс. Необходимо иметь в виду, что использование в качестве сырья фосфо- и борогипса осложнено наличием в них загрязняющих примесей (оксидов алюминия, фосфора, фторидов и др.), которые могут негативно сказаться на свойствах вяжущего. В частности, при высоком содержании в фосфогипсе P_2O_5 после тепловой обработки получается либо вообще нетвердеющий материал, либо низкопрочное вяжущее. Поэтому такой фосфогипс перед применением необходимо отмывать от примесей.

ДЕГИДРАТАЦИЯ ГИПСОВОГО КАМНЯ

В основе получения всех гипсовых вяжущих лежит способность двуводного сульфата кальция дегидратироваться с изменением состава и структуры. В зависимости от степени нагрева получаемый продукт обладает различной растворимостью в воде, превращаясь в итоге в нерастворимое, «намертво обожженное» состояние. Регулируя температуру тепловой обработки, можно получить различные гипсовые вяжущие, отличающиеся строительно-техническими свойствами. Кроме того, степень дегидратации двуводного гипса зависит от длительности тепловой обработки и давления водяных паров (рис. 3.1).

При температуре 100–140°C двуводный гипс сравнительно быстро дегидратируется до полугидрата

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O$$

С повышением температуры до 200°C процесс обезвоживания ускоряется. Гипс постепенно переходит в безводную модификацию – обезвоженный полугидрат, который в свою очередь при дальнейшем повышении температуры превращается в растворимый ангидрит. При этом полуводный гипс, как и последующие две его безводные модификации, могут существовать в виде α- и β-модификаций, отличающихся по структуре. α-полугидрат образуется при температуре чуть выше температуры кипения воды, но при повышенном давлении водяного пара. Отщепляемая вода удаляется из гипса в жидком состоянии и не вызывает разрыхления или разрушения зерен. Получаются плотные кристаллы полугидрата с гладкой поверхностью. β-полугидрат получают при атмосферном дав-

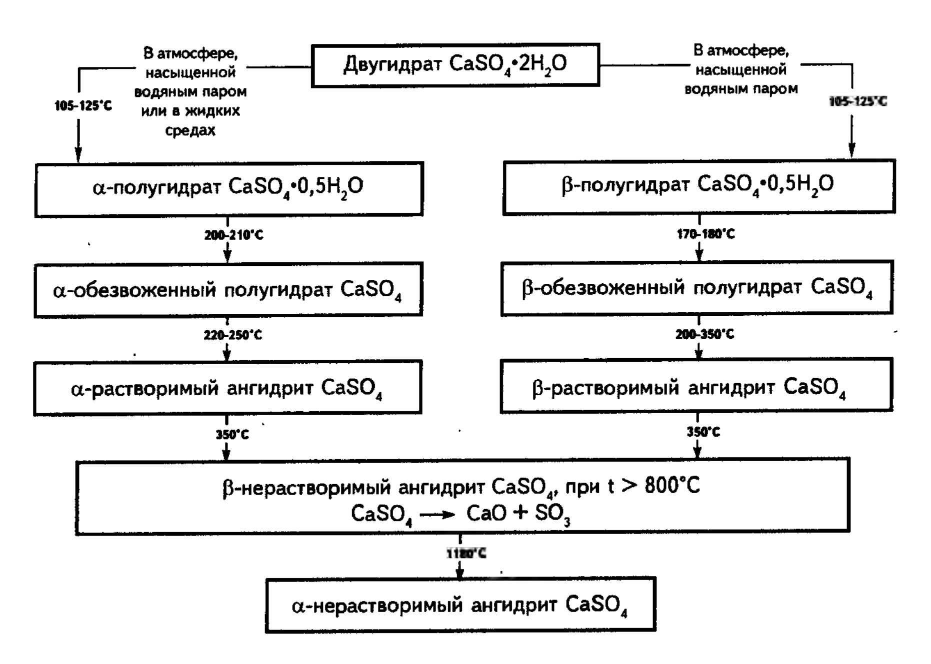


Рис. 3.1. Химические превращения гипса при нагревании

лении, вода при дегидратации выходит в виде пара, что приводит к сильному механическому диспергированию зерен, образованию шероховатого «изъеденного» рельефа поверхности с большим количеством трещин и капилляров. Чем выше температура и ниже давление водяного пара, тем мельче получаемые кристаллы.

Структурные отличия определяют особенности свойств α- и β-модификаций полуводного гипса. β-полугидрат отличается повышенной растворимостью, большей скоростью гидратации, но для получения подвижного гипсового теста он требует большего количества воды (50–70% от массы гипса по сравнению с 30–45% для α-полугидрата) и соответственно имеет меньшую прочность.

Обезвоженные полугидраты по структуре близки к полугидратам, но отличаются несколько большей (на 5–6%) водопотребностью. Растворимые ангидриты требуют воды на 25–30% больше, чем полугидраты, и дают камень меньшей прочности. Поэтому следует избегать образования растворимого ангидрита при тепловой обработке гипсового камня. Начиная с 350°C, растворимый ангидрит переходит в нерастворимый «намертво обоженный», который практически не взаимодействует с водой и не твердеет. При температурах более 800°C начинается частичная диссоциация сернокислого кальция

$$CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_3,$$

и в составе продукта обжига появляется свободная известь.

ПРОИЗВОДСТВО СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА

Строительный гипс получают с применением варочных котлов, вращающихся печей и установок совмещенного помола и обжига. Наиболее распространено производство строительного гипса с применением варочных котлов.

Полная технологическая схема производства строительного гипса в гипсоварочных котлах представлена на рис. 3.2. Гипсовый камень доставляют обычно с карьеров в кусках размером от 300 до 500 мм, дробят в щековых и молотковых дробилках, а затем размалывают с одновременной сушкой в шахтных мельницах.

Источником теплоты для сушки в большинстве случаев являются отработанные дымовые газы с температурой 100–500°С. Непрерывно поступая под ротор мельницы, они уносят с собой продукт помола в шахту над мельницей, где он подсушивается. При этом имеет место саморегулирование процесса – более крупные частицы выпадают из газового потока и снова поступают в мельницу, где подвергаются повторному измельчению, а мелкие частицы уносятся дымовыми газами в пылеулавливающие устройства.

Тонкомолотый гипс поступает для тепловой обработки в гипсоварочный котел. Широко распространено производство гипса в варочных котлах периодического действия большой емкости (12–15 м^3). Гипсоварочный котел (рис. 3.3) представляет собой цилиндр с вогнутым внутрь сферическим днищем, изготовленный из жароупорной стали и обмурованный кирпичной кладкой. Под котлом расположена топка, сводом которой служит днище котла. Внутри котла попарно друг над другом расположены четыре жаровые металлические трубы. Продукты сгорания топлива омывают днище котла, затем, проходя по кольцевым каналам, обогревают его боковые стенки. Далее газы попадают в жаровые трубы, нагревают их, а сами охлажденными удаляются через дымовую трубу. Это обеспечивает равномерный обогрев материала и полное использование теплоты дымовыми газами. Внутри котла расположено перемешивающее устройство – вертикальный вал с прикрепленными к нему верхней и нижней мешалками.

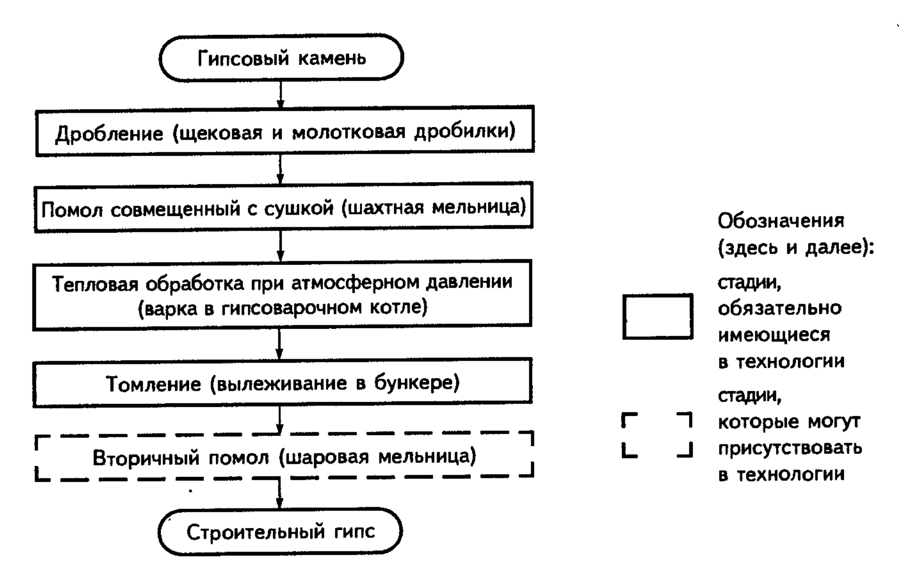


Рис. 3.2. Технологическая схема производства строительного гипса в гипсоварочных котлах

Продолжительность дегидратации гипсового камня в гипсоварочных котлах зависит от емкости котла, тонкости измельчения сырья и т.д. В среднем она колеблется от 50 мин до 2,5 ч. В первый период температура материала поднимается примерно до 120°С, а затем, несмотря на поступление теплоты, температура материала длительное время остается постоянной. Это соответствует периоду выделения из гипса кристаллизационной воды

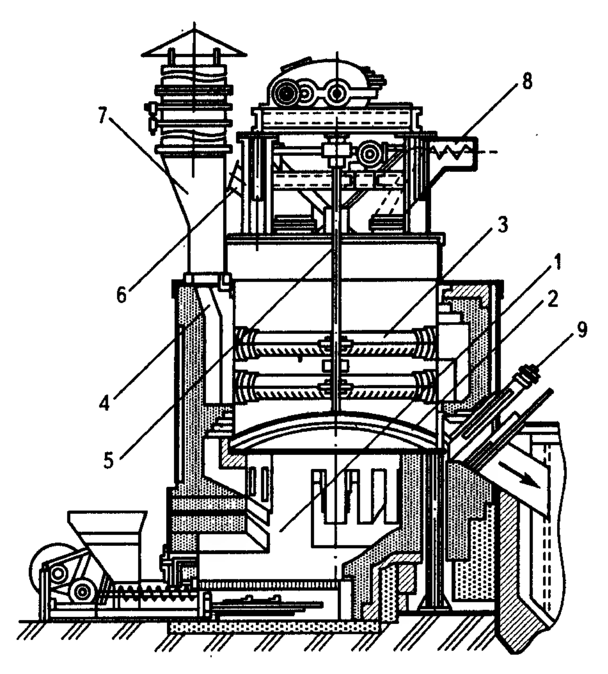


Рис. 3.3. Схема гипсоварочного котла: 1 – топка; 2 – днище; 3 – жаровая труба; 4 – корпус котла; 5 – мешалка; 6 – патрубок для удаления пара; 7 – дымовая труба; 8 – загрузочный шнек; 9 – шибер; 10 – люк для разгрузки

и превращения ее в пар – наблюдается бурное кипение материала, что требует значительных затрат теплоты. Постепенное повышение температуры в конце варки свидетельствует о том, что в массе порошка становится все меньше частиц двуводного гипса, и теплота начинает расходоваться не только на дегидратацию, но и на нагрев материала. Превышение температуры 120°С недопустимо, так как в этом случае начинают изменяться свойства гипсового вяжущего за счет развития процесса дегидратации, и это может привести к второму кипению.

По окончании варки материал выгружают в бункер выдерживания для постепенного охлаждения и выравнивания состава, где он находится 20–30 мин. Выравнивание состава продукта снижает его водопотребность и обеспечивает более высокие прочностные свойства.

Тепловая обработка в котлах происходит при атмосферном давлении, вода удаляется в виде пара и сильно разрыхляет структуру, поэтому продукт состоит в основном из тонкодисперсной β-модификации полуводного гипса. Повысить содержание более качественного α-полугидрата можно введением в котел небольших количеств растворов солей, например, 0,1% *NaCl*. Раствор соли снижает упругость пара у поверхности зерен, что приводит к ускорению процесса варки и улучшению качества продукта.

Гипсоварочные котлы отличаются простотой обслуживания, удобством регулирования и контроля режима обжига. Обрабатываемый в них материал с пламенем и дымовыми газами не соприкасается, поэтому не загрязняется золой и сажей. К недостаткам этого агрегата следует отнести периодичность работы, быструю изнашиваемость его днища и обечаек котлов, а также сложность улавливания гипсовой пыли.

Из гипсоварочного котла материал выходит достаточно дисперсным, однако для улучшения его качества иногда используют его домол в шаровых мельницах.

Для обжига гипса во вращающихся печах используют печи длиной 8–14 м и диаметром 1,6–2,2 м. Загружают печи щебнем с размером зерен 10–20 мм и 20–35 мм. Длительность тепловой обработки – 1–2 ч. Выходящий из печи материал направляют в бункер томления или подвергают горячему помолу. Такая технологическая схема обеспечивает получение более дешевого и качественного гипса при меньших капитальных затратах, компактна, легко поддается автоматизации.

Невысокая температура дегидратации гипса позволяет совместить процессы помола и обжига в одном агрегате – шахтной, роликовой или шаровой мельнице. В этом случае используют горячие дымовые газы с температурой до 600–700°С. Частицы материала, находясь во взвешенном состоянии, быстро дегидратируются. Длительность процесса существенно сокращается, но снижается и качество продукта, так как его состав неоднороден.

ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОПРОЧНОГО (ТЕХНИЧЕСКОГО) ГИПСА

Технологическая схема получения высокопрочного гипса представлена на рис. 3.4. Если тепловая обработка гипсового камня в варочных котлах и мельницах производится при атмосферном давлении и получаемый продукт состоит преимущественно из β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, то для получения гипса повышенной прочности, состоящего в основном из α-полугидрата, необходимо создать такие условия, чтобы кристаллизационная вода удалялась из двуводного гипса в капельно-жидком состоянии. Это достигается обезвоживанием гипсового камня либо в герметических аппаратах в среде насыщенного пара под давлением выше атмосферного, либо кипячением в водных растворах некоторых солей, температура кипения которых не ниже температуры дегидратации гипсового камня.

Распространение получило производство высокопрочного гипса способом «самозапаривания», предусматривающим создание избыточного давления за счет испарения из гипсового камня гидратной воды. Дробленый гипсовый камень загружают в герметически закрываемый вращающийся «самозапарник», куда подают топочные газы с температурой около 600°С. Проходя по находя-

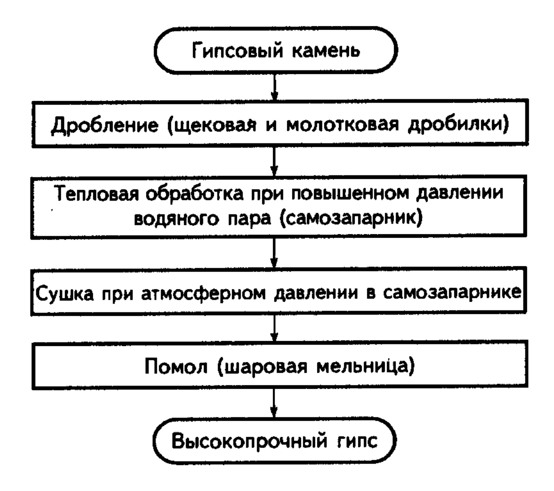


Рис. 3.4. Технологическая схема производства высокопрочного гипса

щимся внутри аппарата трубам, газы нагревают материал. Дегидратация гипса протекает в паровой среде при повышенном давлении 0,23 МПа в течение 5—5,5 часов. Излишки пара периодически сбрасываются. После запаривания материал сушат в этом же аппарате, снижая для этого давление в течение 1,5 часов до 0,13 МПа, а затем до атмосферного. Общая продолжительность цикла составляет 12—24 ч. Полученный материал тонко измельчают в мельницах. Невысокая производительность и длительность технологического цикла обусловливают достаточно высокую стоимость высокопрочного гипса.

Относительно низкая температура дегидратации двуводного гипса позволяет получать высокопрочный гипс и при атмосферном давлении — кипячением дробленого гипсового камня в растворах солей ($CaCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, Na_2CO_3 и др.), температура кипения которых превышает температуру дегидратации гипса. Длительность варки в зависимости от вида раствора и его концентрации — 45—90 мин. Полученный таким образом полуводный гипс, состоящий в основном из α-полугидрата, отцеживают или отделяют от жидкой среды центрифугированием, промывают до полного удаления солей, сушат при 70—80°С и размалывают в порошок. Такая технология позволяет получить продукт высокого качества и сократить длительность производственного цикла, однако необходимость отделения гипса от солевого раствора и сушки усложняет производственный процесс.

ПРОИЗВОДСТВО ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ ИЗ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В качестве сырья используют фосфогипс, борогипс, фторгипс. Особенно актуальна утилизация фосфогипса из-за больших объемов его выпуска. Так, при производстве одной тонны популярного удобрения суперфосфата образуется 4 тонны фосфогипса.

Для их переработки также используют варку в жидких в средах. Процесс осложнен наличием в составе гипсосодержащих отходов ряда примесей (фосфора, фтора и др., отрицательно влияющих на качество вяжущего). Если их количество превышает 0,5%, то необходима предварительная промывка.

Из фосфогипса с допустимым содержанием примесей готовят суспензию с соотношением Ж/Т = 1:1 и подают в автоклав, где производится гидротермальная обработка суспензии при температуре 150—175°С и давлении 0,4—0,7 МПа. Дегидратация фосфогипса и последующая кристаллизация α-полугидрата сопровождается удалением примесей, входивших в кристаллическую структуру $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. После гидротермальной обработки твердую фазу отделяют на вакуум-фильтре. Корж влажностью около 10% сушат в сушильном барабане и размалывают в мельнице.

ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКООБЖИГОВЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

К высокообжиговым гипсовым вяжущим относят ангидритовое вяжущее и высокообжиговый гипс (эстрих-гипс). Технологическая схема их производства достаточно проста (рис. 3.5). Сырьем может служить как природный двуводный гипс, так и ангидрит. Отличие в технологии ангидритового вяжущего и эстрих-гипса состоит в температуре обжига: ангидритовое вяжущее получают при температурах 600—750°С, а высокопрочный гипс — при температурах 800—1000°С.

Кроме того, ангидритовое вяжущее измельчают вместе с добавками-катализаторами, а эстрих-гипс во введении таких добавок не нуждается. Эти два отличия связаны между собой. Ангидритовое вяжущее состоит в основном из нерастворимого ангидрита — безводного $CaSO_4$, который сам по себе даже в тонкоизмельченном виде в реакцию с водой не вступает и, следовательно, не твердеет («мертвообожженный» гипс). Его «оживляют» введением катализаторов, которые увеличивают растворимость безводного $CaSO_4$ и создают условия для его гидратации и кристаллизации из раствора двуводного гипса. Такими катализаторами являются известь, различные сульфаты, обожженный доломит, основный гранулированный шлак и др. Наиболее распространенный катализатор — известь. Эти добавки вводят в ангидритовое вяжущее при помоле в количестве 1—8%.

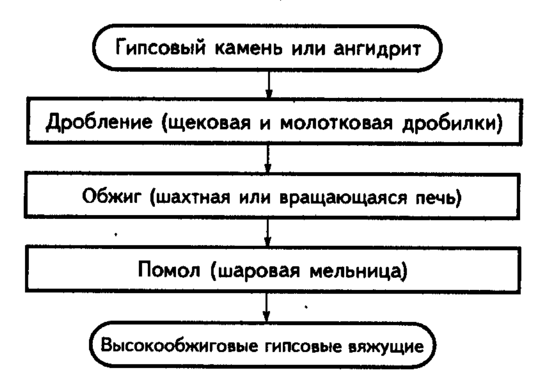


Рис. 3.5. Технологическая схема производства высокообжиговых гипсовых вяжущих

При температуре тепловой обработки высокообжигового гипса (800–1000°С) происходит частичное разложение сульфата кальция с образованием некоторого количества извести (*CaO3–5%*), которая и играет роль катализатора.

ТВЕРДЕНИЕ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Как и любое вяжущее вещество, гипсовые вяжущие при смешении с водой образуют пластичное тесто, которое превращается со временем в камневидное тело вследствие ряда физико-химических процессов. Эти изменения протекают постепенно и непрерывно, однако условно различают следующие периоды:

• период текучести (время до начала схватывания), когда масса обладает подвижностью и текучестью;

• период схватывания, когда масса утрачивает свою подвижность, оставаясь при этом достаточно пластичной, т.е. способной деформироваться под действием внешних воздействий;

• конец схватывания, т.е. момент, соответствующий превращению массы в камневидное тело, после которого деформативное воздействие на материал приводит к необратимой потере прочности.

Далее развивается процесс нарастания прочности в материале. Особенности отдельных этапов твердения должны учитываться при изготовлении изделий, так как приготовление массы, формование, транспортировка сырца и т.д. могут осуществляться только в течение определенного времени.

Твердение низкообжиговых гипсовых вяжущих происходит в результате гидратации полугидрата с образованием двуводного сернокислого кальция

$$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

Существует несколько теорий, объясняющих механизм твердения вяжущих веществ. На примере гипса рассматривать и сравнивать эти теории особенно удобно, так как это вяжущее мономинерально.

Кристаллохимическая теория была предложена Ле-Шателье в 1882 г. Она объясняла твердение вяжущего возникновением кристаллического сростка гидратных новообразований, выпадающих из раствора. Вяжущее растворяется с образованием раствора, который быстро достигает концентрации насыщения по отношению к соединениям его составляющим. Возникающие в результате гидратации новообразования менее растворимы, чем исходные вещества, следовательно, по отношению к ним раствор оказывается пересыщенным, что и влечет за собой их кристаллизацию.

При твердении строительного гипса в связи с тем, что растворимость двуводного сернокислого кальция составляет около 2 г/л, а растворимость исходного полугидрата – около 8 г/л, раствор оказывается пересыщенным по отношению к двугидрату, в результате чего из него выпадают мелкие кристаллы. При этом раствор обедняется сульфатом кальция, что обеспечивает растворение новых количеств полугидрата и кристаллизацию двугидрата. По этой схеме процесс продолжается до полной перекристаллизации всего исходного $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$. При высокой концентрации вяжущего в воде возникающие при твердении кристаллогидраты тесно соприкасаются друг с другом и срастаются, образуя прочные структуры твердения.

В 1892 г. появилась *коллоидно-химическая теория В. Михаэлиса*, которая объясняла твердение вяжущих образованием коллоидного «студня» новообразований (гелей), склеивающего частицы вяжущего и заполнителя. Согласно этой теории при твердении полуводного гипса гидратация $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ идет не в растворе, а на поверхности частиц вяжущего. Двуводный гипс, образующийся таким образом, не может перейти в пересыщенный раствор и образует коллоидную массу. Упрочнение камня происходит вследствие отсоса воды из геля внутренними частями зерен вяжущего, сопровождаемого появлением дополнительных количеств двугидрата, и обусловленного этим повышения плотности. Таким образом, процесс протекает в основном топохимически, т.е. на поверхности зерна и без перехода минералов вяжущего в жидкую фазу. На более поздних сроках твердения коллоидная масса превращается в кристаллический сросток.

В 1923 г. была сформулирована *теория твердения А.А. Байкова,* которая в значительной мере обобщила взгляды Ле-Шателье и Михаэлиса. А.А.Байков выделил в процессе твердения три периода:

период подготовительный – образование раствора, пересыщенного по отношению к продуктам гидратации;

период коллоидации (схватывание), когда возникающие новообразования не могут растворяться в насыщенной жидкой фазе и выделяются в виде тонкодисперсных коллоидных частиц, минуя растворение. При этом масса теряет пластичность, но не приобретает пока прочности, так как между гидратными частицами отсутствует прочное сцепление;

период кристаллизации (твердение), в течение которого происходит перекристаллизация коллоидных частиц в кристаллы, которые со временем растут и срастаются друг с другом.

Эта теория и в наши дни признается большинством исследователей, хотя в механизм протекания отдельных этапов твердения

внесен ряд уточнений с учетом возможностей современных методов исследований. Приведенные теории являются общими для всех минеральных вяжущих материалов.

В зависимости от состава вяжущего вещества, тонкости его помола, водовяжущего отношения, температуры среды и некоторых других факторов изменяются в довольно широких пределах скорость твердения, прочность и другие свойства растворов, бетонов и различных изделий из вяжущих веществ. Это наглядно отслеживается на характере твердения и свойствах α- и β-модификаций полуводного гипса.

Еще более плотной структурой отличаются высокообжиговые гипсовые вяжущие, переходящие в «намертво обожженное» состояние, т.е. в чистом виде, необладающие гидравлической активностью и требующие введения добавок-катализаторов. Процесс превращения ангидрита $CaSO_4$ в двуводный гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в присутствии катализаторов объясняется тем, что на поверхности ангидрита сначала образуется комплексная соль, которая в дальнейшем распадается с выделением двуводного гипса

$$CaSO_4 + \text{Катализатор} + nH_2O \rightarrow [\text{Катализатор} \cdot CaSO_4 nH_2O] \rightarrow$$
$$\rightarrow \text{Катализатор} + (n-2)H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Такой химизм твердения характерен как для ангидритового вяжущего, так и для эстрих-гипса. Однако нужно учесть, что в высокообжиговом гипсе не требуется введения катализаторов, так как известь получается при разложении $CaSO_4$.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

*Водопотребность.*Для получения пластичного гипсового теста необходимо значительно большее количество воды, чем для протекания реакции гидратации полуводного гипса (стехиометрическое количество воды – 186 г на 1 кг гипса). Чтобы получить литые изделия из 1 кг α-полугидрата, необходимо добавить 350–400 г воды, а из 1 кг β-полугидрата – 600–800 г воды. Избыточная вода остается в затвердевшем материале и в дальнейшем испаряется, обуславливая высокую пористость гипсового камня (50–60%). Чем ниже водопотребность вяжущего, тем плотнее и прочнее изделия на его основе, и именно поэтому α–модификация полуводного гипса дает более качественный и высокопрочный строительный материал.

Высокообжиговые гипсовые вяжущие имеют еще более плотную структуру и, соответственно, водопотребность их меньше, чем у низкообжиговых. Причем чем выше температура обжига, тем ниже водопотребность: у ангидритового вяжущего – 30–40%, у эстрих-гипса – 25–35%. Изделия из эстрих-гипса отличаются высокой морозостойкостью, повышенной водостойкостью и меньшей склонностью к пластическим деформациям, поэтому иногда его называют «гидравлическим» гипсом.

По *срокам схватывания* различают следующие виды гипсовых вяжущих:

• быстро твердеющие – с началом схватывания не ранее 2 мин и концом схватывания – не позднее 13 мин;

• нормально твердеющие – с началом схватывания не ранее 6 мин и концом схватывания – не позднее 30 мин;

• медленно твердеющие – с началом схватывания не ранее 20 мин и ненормированным концом схватывания.

Низкообжиговые гипсовые вяжущие относятся к быстро схватывающимся вяжущим веществам. Как правило, они схватываются уже через 5–15 мин. При этом увеличение тонкости помола, а также повышение температуры значительно сокращают сроки схватывания. Начавшие схватываться, а тем более схватившиеся растворы, нельзя подвергать механическим воздействиям во избежание разрушения формирующегося кристаллического каркаса. Короткие сроки схватывания гипса неудобны в технологическом процессе. Поэтому в состав гипса могут вводиться специальные добавки – замедлители схватывания. Обычно ими являются поверхностно-активные вещества (сульфитно-дрожжевая бражка, известково-клеевой и кератиновый замедлители), которые, адсорбируясь на частичках полугидрата, образуют защитные пленки и замедляют взаимодействие вяжущего с водой. Замедлителями схватывания гипсовых вяжущих могут также служить неорганические вещества: бура, борная кислота, фосфат натрия и др.

В ряде случаев необходимо, наоборот, ускорить схватывание, например, для быстрого извлечения изделий из формы. Для этого используют добавки – ускорители схватывания – двуводный гипс, поваренную соль, серную кислоту и др.

Высокообжиговые гипсовые вяжущие относятся к медленно схватывающимся: ангидритовое вяжущее – начало схватывания не ранее 30 мин и конец схватывания – не позднее 24 ч; высокообжиговый гипс – начало схватывания не ранее 2 час и конец схватывания – не нормирован, но обычно вяжущее полностью схватывается в течение 12–36 ч.

Тонкость помола. В зависимости от степени измельчения различают гипсовые вяжущие грубого, среднего и тонкого помола с максимальным остатком на сите с размером ячеек в свету 0,2 мм не более 23, 14 и 2%, соответственно.Чем тоньше размолот гипс, тем больше его реакционная поверхность и тем быстрее протека-

ет схватывание и дальнейшее твердение, но одновременно увеличивается водопотребность. Особое значение тонкость помола имеет для высокообжиговых вяжущих, для них максимальный остаток на сите №008 – не более 15%.

Прочность. Марку низкообжиговых гипсовых вяжущих определяют по прочности при сжатии образцов-балочек размером 40x40x160 мм, сформованных из теста нормальной густоты в возрасте 2 часа после затворения водой. ГОСТом установлено 12 марок от Г-2 до Г-25 (цифра в обозначении марки соответствует прочности при сжатии, выраженной в МПа). Наряду с прочностью при сжатии нормируется также прочность при изгибе, которая существенно ниже.

Прочность гипса может быть повышена путем сушки. При этом растворенный двуводный гипс оседает в порах и упрочняет кристаллический сросток. Прочность гипсовых образцов, высушенных при температурах до 60°С, в 2–2,5 раза выше прочности влажных образцов после 2 часов твердения.

У высокообжиговых вяжущих свои методы оценки прочности. Марку ангидритового вяжущего определяют по прочности при сжатии в возрасте 28 суток в образцах из растворов жесткой консистенции состава 1 : 3 (вяжущее : вольский песок). Предусмотрен выпуск четырех марок вяжущего – 5, 10, 15 и 20 МПа.

Выпускаемый высокообжиговый гипс имеет марки 10, 15 и 20 по прочности при сжатии (МПа) через 28 суток образцов-кубов из раствора пластичной консистенции 1 : 0 (без песка). Кроме того, затвердевший высокопрочный гипс отличается повышенным сопротивлением истиранию.

Наряду с гипсовыми вяжущими общестроительного назначения выпускают гипс для фарфоро-фаянсовой и керамической промышленности. Он имеет сроки схватывания, установленные для нормально твердеющего гипса, а остаток на сите с ячейками размером в свету 0,2 мм (№02) не более 1%. К этим вяжущим предъявляются и особые требования: объемное расширение – не более 0,15%, содержание нерастворимых в *HCl* примесей – не более 1%, водопоглощение – не менее 30%.

Гипсовые вяжущие твердеют с некоторым увеличением объема (до 1%), благодаря чему гипсовые отливки хорошо заполняют форму и передают ее очертания. При его высыхании трещин не образуется, что позволяет применять гипс без заполнителей.

Ограничивают применение гипсовых вяжущих невысокая пластичность и водоудерживающая способность растворов. Для повышения пластичности гипса вводят известь (от 30 до 50%), в результате получается гипсоизвестковое вяжущее. Водостойкость может быть повышена за счет введения в гипс активных минеральных добавок, например, доменных гранулированных шлаков или зол ТЭЦ.

Особенно широкое распространение получило гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ). Его получают путем тщательного смешения низкообжиговых гипсовых вяжущих, портландцемента и активной минеральной добавки. В зависимости от активности компонентов их содержание (% по массе) в ГЦПВ колеблется в пределах: гипсовое вяжущее – 50–60%, портландцемент – 20–25%, активные минеральные добавки – 15–25%. На гипсовых заводах с варочными котлами портландцемент и активные минеральные добавки можно вводить непосредственно в котел за несколько минут до окончания варки гипса. Начало схватывания должно наступать не ранее чем через 4 мин., а конец – не позднее 20 мин после начала затворения. Через 2–3 ч после изготовления прочность бетона на ГЦПВ достигает 30–40% от марочной прочности. При тепловлажностной обработке при 70–80°С можно обеспечить бетонам прочность в пределах 70–90% марочной в течение 5–8 ч. Основное преимущество всех смешанных гипсовых вяжущих – это повышенная водостойкость по сравнению с исходным гипсом. Изделия из них во влажном состоянии обладают во много раз меньшим объемным расширением и ползучестью.

ПРИМЕНЕНИЕ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Гипс среди эффективных строительных материалов занимает одно из ведущих мест. Это обусловлено большими запасами гипсового сырья, низкой топливо- и энергоемкостью производства, технологичностью материалов и конструкций и высокими их эксплуатационными и эстетическими свойствами. На изготовление 1 т изделий из гипса удельных капитальных вложений требуется в два раза, а электроэнергии в четыре раза меньше, чем на получение 1 т изделий из цемента.

Основная масса выпускаемых гипсовых вяжущих используется в строительстве. Их применяют при производстве штукатурки, перегородочных стеновых плит и панелей, вентиляционных коробов, работающих при относительной влажности воздуха менее 65%. Гипсовые изделия обладают невысокой плотностью, негорючестью и рядом других ценных свойств.

Большие объемы гипса используются для изготовления штукатурных и кладочных растворов. Особенно перспективно использование сухой гипсовой штукатурки. ГЦПВ вследствие его повы-

шенной водостойкости применяют для изготовления санитарно-технических кабин, ванных комнат, вентиляционных каналов. Ангидритовое вяжущее используют для изготовления бесшовных полов, в качестве подстилающего слоя под линолеум, а также для получения легких бетонов, искусственного мрамора, для проведения декоративно-отделочных работ. Высокообжиговый гипс применяют для настила тепло- и звукоизолирующих полов, изготовления подстилающего слоя под линолеум, а также для кладочных и штукатурных растворов и для искусственного мрамора. Марки гипсовых вяжущих от Г-5 до Г-25 тонкого помола с нормальными сроками твердения служат для изготовления форм и моделей в керамической, машиностроительной, литейной промышленности, а также в медицине.

3.3. Производство известковых вяжущих материалов

Строительной известью называют группу минеральных вяжущих веществ, получаемых в результате обжига ниже температуры спекания кальциево-магниевых карбонатных горных пород. Строительная известь делится на воздушную и гидравлическую.

Воздушная известь при затворении водой схватывается, твердеет и сохраняет прочность в воздушно-сухих условиях.

Гидравлическая известь, затворенная водой, схватывается на воздухе, но твердеет и сохраняет прочность камня не только на воздухе, но и под водой. В сырье для ее производства содержится до 20% глинистых примесей. Применение гидравлической извести — одного из старейших вяжущих веществ — в настоящее время ограничено, поскольку по свойствам она значительно уступает портландцементу.

В зависимости от вариантов дальнейшей обработки обожженного продукта различают несколько видов воздушной извести: *негашеную комовую известь—кипелку*, состоящую главным образом из CaO; *негашеную молотую известь* – порошкообразный продукт помола комовой извести; *гидратную известь—пушонку* — тонкий порошок, получаемый в результате гашения комовой извести определенным количеством воды и состоящий в основном из $Ca(OH)_2$; *известковое тесто* — тестообразный продукт гашения комовой извести, состоящей в основном из $Ca(OH)_2$ и механически примешанной воды; *известковое молоко* — белая суспензия, в которой гидроксид кальция находится частично в растворенном, а частично во взвешенном состоянии.

ПРОИЗВОДСТВО СТРОИТЕЛЬНОЙ ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ

Принципиальная технологическая схема производства строительной воздушной извести представлена на рис. 3.6

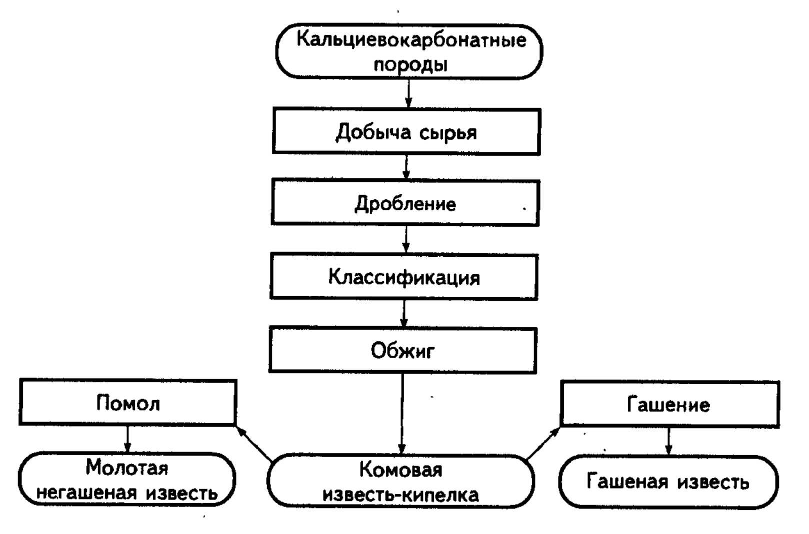


Рис. 3.6. Технологическая схема производства строительной воздушной извести

Сырьем для производства воздушной извести служат горные породы, содержащие в основном углекислый кальций – мел, известняк, известковые туфы и т.д. Разработку залежей известняка ведут открытым способом с помощью взрывных работ с последующей погрузкой породы на транспортные средства одноковшовыми экскаваторами.

Размеры кусков поставляемой с карьера породы достигают 50–60 см и более. Требуемая величина кусков породы, поступающих на обжиг, определяется типом обжигового агрегата. Загружаемый в шахтную печь известняк имеет обычно размеры 60–200 мм. При обжиге во вращающихся печах применяют фракции 5–20 мм или 20–40 мм. Поэтому поступающую с карьера породу необходимо дробить. Дробленый материал подвергается рассеву на грохотах, что обеспечивает постоянство фракционного состава.

Основа получения известковых вяжущих – обжиг карбонатсодержащих пород. При производстве воздушной извести известняк и мел декарбонизируются и превращаются в известь по реакции

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2.$$

Как правило, обжигу подвергают твердые карбонатные породы в виде кусков, но возможна и тепловая обработка меловых шламов. Температура разложения карбоната кальция зависит от парциального давления углекислоты в окружающем пространстве. Разложение $CaCO_3$ начинается уже при 600°С, и с повышением температуры реакция ускоряется. При 900°С парциальное давление углекислоты достигает атмосферного, поэтому данную температуру иногда называют температурой разложения известняка. Дальнейшее повышение температуры значительно увеличивает скорость разложения, но отрицательно сказывается на качестве извести – ухудшает ее реакционную способность вследствие роста размеров кристаллов.

При обжиге кусков в первую очередь декарбонизируются поверхностные слои. Образующаяся известь вследствие высокой пористости и малой теплопроводности тормозит передачу теплоты вглубь кусков. Чем толще слой извести, тем выше его сопротивление проникновению теплоты и тем более высокие температуры нужны для передачи теплоты в глубину. Поэтому практически температура обжига всегда выше теоретической. Ее устанавливают на каждом заводе в зависимости типа печи и других факторов – плотности сырья, наличия примесей, размера частиц (кусков) сырья и т.д. Чем плотнее и чем более крупнокристалличным является сырье, тем выше требуемая температура обжига. Наличие глинистых примесей облегчает удаление CO_2 и снижает температуру обжига. Однако чем больше в извести примесей, тем при более низкой температуре наступает ухудшение ее свойств. Уже при 1000–1100°С возникает опасность пережога поверхности кусков извести. В заводских условиях температура обжига карбоната кальция составляет 1050–1200°С, причем под температурой обжига понимают не температуру в печи, а температуру обжигаемого материала.

Диссоциация углекислого кальция – обратимая реакция, протекающая при определенных температурах и соответствующих парциальных давлениях углекислого газа. Установившееся при какой-либо температуре химическое равновесие в системе $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ можно сместить слева направо удалением некоторого количества CO_2, что вызывает диссоциацию новых частиц карбоната и выделение дополнительных количеств углекислого газа. Это дает возможность интенсифицировать процесс разложения известняка путем усиления тяги в печи.

Продолжительность обжига определяется также размером кусков обжигаемого продукта. Для завершения процесса обжига необходимо определенное время, в течение которого материал должен находиться в печи. Скорость перемещения зоны диссоциации

$CaCO_3$ по куску зависит от температуры обжига: при 900°С она составляет примерно 2 мм/ч, а при 1100°С – 14 мм/ч, т.е. обжиг идет в 7 раз быстрее. Для повышения производительности печей желательно уменьшение размеров кусков в допустимых пределах. При обжиге кусков различной крупности режим процесса определяют исходя из времени, необходимого для обжига кусков средних размеров.

Характер процессов, протекающих при обжиге мела или известняка, зависит также от содержания в них примесей, влияющих на свойства обожженного материала. При температуре 850–1100°С образующийся оксид кальция взаимодействует с кислотными оксидами примесей SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3 с получением двухкальциевого силиката $2CaO \cdot SiO_2$, двухкальциевого феррита $2CaO \cdot Fe_2O_3$, однокальциевого алюмината $CaO \cdot Al_2O_3$ и др. Количество их зависит от химико-минералогического состава исходного сырья.

Обжиг ведут в шахтных или вращающихся печах. В шахтных печах можно обжигать только твердые породы (известняк, мрамор и др.), а во вращающихся – как твердые породы, так и шламы мягких пород, например мела. Основная задача при обжиге – обеспечение максимальной степени декарбонизации $CaCO_3$ при минимальной температуре. Повышение температуры ускоряет реакцию разложения карбоната кальция, но излишне высокая температура обжига негативно сказывается на качестве продукта, так как развивается явление «пережога».

Наибольшее распространение для производства извести получили шахтные печи (рис. 3.7), высота которых достигает 20 м. В шахтной печи различают (считая сверху вниз) три зоны: подогрева, обжига и охлаждения. В зоне подогрева из известняка и топлива (в случае использования твердого топлива – кокса или антрацита) удаляется влага. Известняк нагревается до температуры начала диссоциации, а топливо – до температуры воспламенения. В зоне обжига за счет сгорания топлива или поступления продуктов его сгорания из топок (в случае работы печи на жидком или газообразном топливе) достигается максимальная температура материала и активно происходит диссоциация $CaCO_3$ и $MgCO_3$. В третьей зоне материал охлаждается поступающим в печь снизу воздухом.

Шахтные печи различают по виду применяемого в них топлива и по способу его сжигания. В пересыпных печах твердое топливо подается вместе с сырьем и сгорает между кусками обжигаемого материала. Здесь применяют топливо с малым содержанием летучих – антрацит, кокс и тощие сорта каменного угля, дающие при горении короткое пламя. В печах с выносными топ-

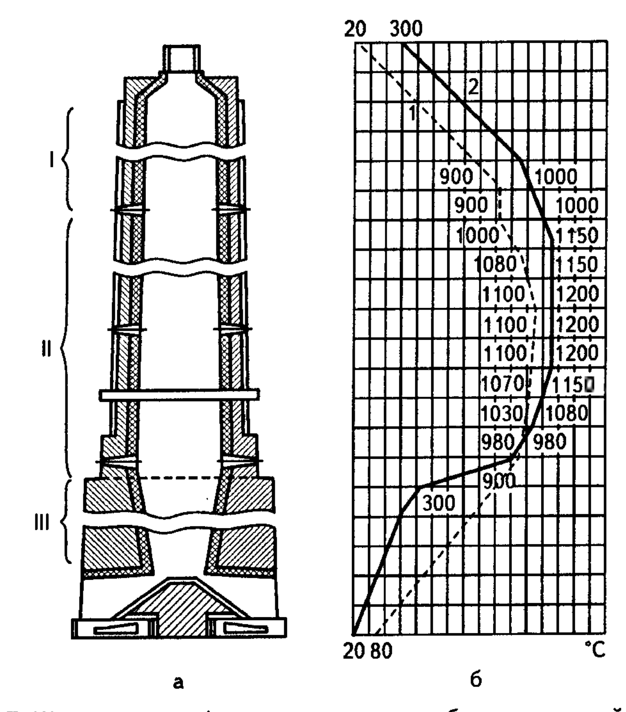


Рис. 3.7. Шахтная печь: а) распределение зон обжига в шахтной печи; б) температурный режим при обжиге извести: 1 – температура материала; 2 – температура горячих газов; I – зона подогрева; II – зона обжига; III – зона охлаждения

ками последние расположены по внешнему периметру печи. В них сжигается твердое топливо (полностью или частично) и образующиеся горячие газы поступают в зону обжига. Применяют длиннопламенное топливо с высоким содержанием летучих, а также торф, дрова, горючие сланцы. В газовых печах топливом чаще всего служит природный газ, который подается непосредственно в шахтную печь и сжигается в слое материала.

Наиболее производительны и экономичны пересыпные печи, но в них продукт обжига загрязнен золой. Печи с выносными топками имеют то преимущество, что способны работать на низкокачественном, менее дефицитном топливе, но их тепловой КПД ниже по сравнению с пересыпными печами. Наиболее высокое качество имеет продукт при обжиге в газовых печах.

Вращающиеся печи позволяют получать мягкообожженную известь высокого качества из мелкокускового известняка и из мягких карбонатных пород (мела, туфа, известняка-ракушечника), которые нельзя обжигать в шахтных печах из-за склонности этих

материалов к «зависанию» в шахте, приводящему к нарушению технологии обжига.

Длина известьобжигательных вращающихся печей составляет 30–100 м при диаметре 1,8–3 м, производительность достигает 400–500 т/сут., что в 2–4 раза выше, чем у шахтных печей. Одно из важнейших технологических преимуществ обжига извести во вращающихся печах – малое время прохождения материала от места загрузки до выхода из печи, что обеспечивает оперативность управления процессом. Вращающиеся печи обеспечивают компактность технологической схемы, позволяют автоматизировать процесс и снизить капитальные затраты на строительство цехов. Во вращающихся печах может быть получена известь высокого качества обжигом при средних и достаточно высоких температурах. Из-за малого времени пребывания материала в печи опасность пережога в них минимальна. При этом известь значительно более однородна по составу и содержит меньше примесей.

Выгружаемая из печей комовая известь транспортируется на склад вагонетками или транспортерами и хранится в бункерах или силосах. Во избежание снижения активности известь не должна контактировать с водой даже в виде паров.

Воздушная известь отличается от всех других вяжущих тем, что может превращаться в порошок не только при помоле, но и при гашении. Комовая негашеная известь является полуфабрикатом, из которого в зависимости от принятой схемы – помол или гашение – получают соответственно молотую негашеную или гашеную известь.

ПРОИЗВОДСТВО НЕГАШЕНОЙ ИЗВЕСТИ

Для облегчения помола в мельнице комовую известь предварительно дробят до зерен размером 15–20 мм. Помол осуществляют обычно в шаровых одно- и двухкамерных мельницах, но возможно применение также валковых и роликовых мельниц, а при необходимости получения очень тонкого порошка используют вибромельницы. Наряду с бездобавочной известью выпускают также известь с активными минеральными добавками (золы, шлаки), в последнем случае их вводят в мельничный агрегат, где происходит совместное измельчение и одновременно перемешивание. Тонкость помола негашеной извести оказывает существенное влияние на ее свойства, особенно при наличии «пережога».

ПРОИЗВОДСТВО ГАШЕНОЙ ИЗВЕСТИ

Гашение – специфический технологический процесс, используемый только в производстве извести. При гидратации извести

происходит реакция $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$, в результате которой выделяется значительное количество теплоты – 1160 кДж на 1 кг оксида кальция. Выделяющаяся теплота вызывает кипение воды, поэтому негашеную известь называют «кипелкой». Проникая вглубь зерен, вода вступает во взаимодействие с CaO, и теплота, выделяющаяся при этом, превращает воду в пар. Резкое увеличение объема пара по сравнению с объемом жидкости вызывает внутренние растягивающие напряжения в зернах извести и их диспергацию, в результате чего образуются частицы размером до 0,01 мм.

Процесс гашения замедляется вследствие образования на поверхности известковых частиц тестообразного слоя продуктов гидратации, который препятствует доступу воды к внутренним слоям исходного зерна. Для ускорения гашения рекомендуется предварительно измельчать известь, энергично перемешивать гасящуюся массу, а также использовать подогретую воду. При перемешивании с поверхности зерен как бы «сдирается» гидратная пленка и открывается доступ к внутренним непрогасившимся слоям. Характер процесса гашения зависит также от наличия примесей. При гашении в пушонку зерна силикатов и алюминатов кальция, образовавшихся при обжиге, не гасятся и не превращаются в порошок, поэтому их необходимо отделять, отдельно доизмельчать, а затем смешивать с пушонкой для улучшения ее гидравлических свойств. К негасящейся части извести относятся также неразложившийся при обжиге известняк, пережженные частицы оксидов кальция и магния, остеклованные новообразования, получающиеся в пересыпных печах при взаимодействии извести с золой топлива.

Технологическая схема производства гашеной извести представлена на рис. 3.8.

Чем продолжительнее протекает процесс гашения, тем более качественным получается продукт. В промышленных масштабах гашение производится механизированым способом. Выбор схемы зависит от того, какой продукт необходимо получить – известь-пушонку или известковое тесто. Большая часть извести гасится в пушонку.

Гашение в пушонку производят в гидраторах периодического или непрерывного действия. К периодически действующим гидраторам относятся гасильные барабаны цилиндрической или бочкообразной формы емкостью около 15 м^3. Барабаны со скоростью вращения от 3 до 5 об/мин устанавливают горизонтально на катках. В барабаны загружают предварительно измельченную в молотковых или конусных дробилках известь с размером кусков 3–5 мм. Известь гасится паром, поступающим через пароподво-

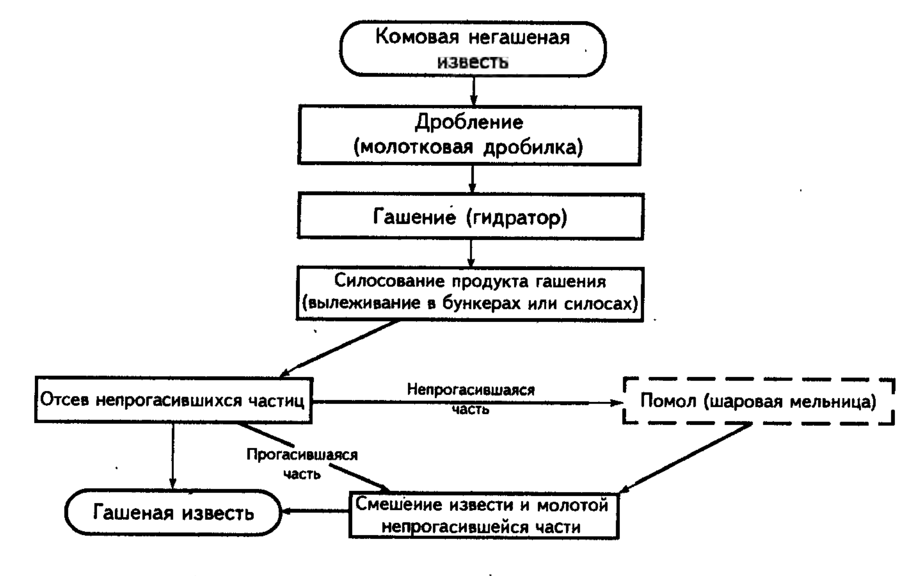


Рис. 3.8. Технологическая схема производства гашеной извести

дящее устройство. Продолжительность гашения, включая загрузку и выгрузку продукта, составляет 30–40 мин. После отсева непрогасившихся частиц известь направляется в бункера или силоса для вылеживания (силосования), где процесс гашения продолжается, что ведет к повышению качества материала.

Заводское производство пушонки по сравнению с производством комовой извести имеет ряд преимуществ: непрогасившиеся частицы отделяются уже на заводе; транспортировка упакованной пушонки удобнее; такой продукт имеет более длительный период хранения. Вместе с тем себестоимость пушонки выше, так как ее выпуск требует организации гидратного цеха и упаковочного узла.

Процесс гашения в тесто более длителен и сложен. Он применяется, если известь предназначена к использованию на месте производства или на объектах, находящихся поблизости (например, в виде строительных растворов). Качество известкового теста выше, чем у теста из пушонки, полученной из такой же комовой извести.

При механизированном гашении извести в тесто кипелку предварительно измельчают в щековой дробилке до кусков с размером не более 5 см и орошают на виброгрохоте горячей водой. Затем материал поступает в гасильный бункер, где выдерживается 2 часа. Окончательное гашение происходит в гасителе, куда поступает вода, подогретая до 40–50°С. Из гасителя материал в виде извест-

кового молока выливается на виброгрохот. Крупные частицы поступают в бункер отходов, а известковое молоко перекачивается для отстоя в железобетонные чаны, которые имеют по 4 вертикальных фильтра – оцинкованных трубы с отверстиями по всей высоте, заполненных крупным песком и проходящих через днище чана. За время пребывания в чанах (примерно 15–16 часов) избыточная вода уходит через фильтры, а материал приобретает сметанообразную консистенцию с влажностью 75%. Отстоявшаяся вода возвращается в технологию и вновь применяется для гашения извести.

ТВЕРДЕНИЕ ИЗВЕСТКОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Твердение известкового теста происходит в результате испарения воды и кристаллизации гидрокисида кальция. При потере влаги мельчайшие частицы $Ca(OH)_2$ сближаются и срастаются между собой, образуя известковый каркас. По мере испарения воды кристаллов становится все больше, они переплетаются и превращаются в прочный кристаллический сросток. Одновременно также происходит карбонизация гидроксида кальция за счет поглощения им углекислоты из воздуха

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + nH_2O \rightarrow CaCO_3 + (n+1)H_2O.$$

Этот процесс протекает достаточно интенсивно лишь в присутствии воды. Карбонизация извести приводит к уплотнению и упрочнению структуры, а также к повышению водостойкости изделий. Однако пленка углекислого кальция, образующаяся на поверхности твердеющей извести, затрудняет проникновение CO_2 во внутренние ее слои. Поэтому карбонизация замедляется и затягивается на долгие годы. В начальный период твердения на прочность известковых растворов карбонизация сказывается в меньшей степени, чем высыхание. Поэтому необходимо обеспечивать благоприятные воздушно-сухие условия для твердения известковых изделий.

Известковое тесто из–за сильной усадки при высыхании растрескивается, во избежание чего к нему добавляют 2–4 объемные части песка. Песок служит в растворе скелетом, препятствующим усадке и растрескиванию теста при высыхании. Кроме того, он удешевляет раствор и делает его более пористым, что облегчает удаление испаряющейся воды и доступ внутрь материала углекислого газа. Сцепление частиц песка и извести достаточно прочное. Извести в растворе должно быть достаточно для заполнения всех пустот между песчинками и обмазывания каждой из них известковым тестом. Однако прослойки между песчинками должны быть минимальны. При избытке извести, а также при ее неравномерном распределении среди песчинок в местах скопления извести при затвердевании могут появиться трещины. При обычных температурах известь и песок во взаимодействие не вступают.

При затворении водой молотой негашеной извести происходит ее гидратационное твердение, выражающееся в гидратации оксида кальция, последующей коллоидации и кристаллизации продукта гидратации. При твердении идет реакция

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Негашеная известь растворяется в воде с образованием насыщенного раствора, который быстро становится пересыщенным, так как, во-первых, растворимость извести при нагревании снижается, а, во-вторых, часть воды испаряется и отсасывается внутренними слоями зерен. Из пересыщенного раствора выделяются субмикроскопические частички гидроксида кальция, сцепляющиеся и срастающиеся друг с другом. В дальнейшем происходит рост кристаллов с увеличением площади контактов их срастания и повышением прочности камня. Упрочнению твердеющей системы способствует значительное увеличение доли твердой фазы в системе за счет химического связывания воды в $Ca(OH)_2$.

ТВЕРДЕНИЕ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Если при обычных температурах взаимодействием извести и кварцевого песка можно пренебречь, то при повышенном давлении водяного пара 0,9–1,3 МПа и, соответственно, температуре 175–200°С реакционная способность частиц кварцевого песка существенно возрастает. Становится возможным активное взаимодействие SiO_2 и извести, в результате которого образуются гидросиликаты кальция, играющие роль цементирующего вещества. При этом прочность камня обеспечивается не физическим сцеплением гидратных новообразований вяжущего с зернами заполнителя, а химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси (извести и кварцевого песка), протекающим по реакции

$$xCa(OH)_2 + SiO_2 + nH_2O \rightarrow xCaO \cdot SiO_2(n+1)H_2O.$$

Состав образующихся гидросиликатов кальция зависит от исходного соотношения извести и кремнезема в смеси, дисперсности кварцевого песка, температуры и продолжительности тепловлажностной (гидротермальной) обработки. На практике стремятся добиться такого состава гидросиликатной связки, который обеспечивал бы максимальную прочность материала. Состав гидросиликатов оценивают по их основности, то есть мольному от-

ношению CaO/SiO_2, которое может меняться от 2 до 0,8. В начальный период обработки, когда в системе еще присутствует свободная известь, преимущественно образуется двухкальциевый гидросиликат $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (сокращенная запись – $C_2SH(A)$). По мере гидротермальной обработки основность новообразований постепенно снижается, и образуются волокнистые тоберморитоподобные гидросиликаты серии CSH(B) с основностью, близкой к единице. Получаемые гидросиликаты дают более высокопрочный сросток, чем кристаллы $C_2SH(A)$. Однако присутствие двухосновных гидросиликатов кальция, обладающих игольчатой армирующей структурой, в изделиях также необходимо.

С ростом продолжительности запаривания за счет понижения основности уже закристаллизовавшихся гидросиликатов образуется дополнительное количество низкоосновных соединений. В результате увеличения общего количества цементирующего вещества, а также более полной кристаллизации стабилизировавшегося гидросиликата кальция прочность автоклавных материалов повышается.

Такой механизм твердения извести в гидротермальных условиях в смеси с кварцевым песком, а также шлаками, золами и другими кремнеземистыми или алюмосиликатными добавками послужил основой для создания нового класса материалов, получивших широкое распространение, а именно силикатных бетонов и силикатного кирпича (см. раздел 4.3).

СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНОЙ ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ

Качество получаемой извести характеризуется ее активностью, которая определяется суммарным содержанием в ней оксидов кальция и магния. Активность извести, равная, например, 85%, означает, что в ней содержится 85% (по массе) CaO и MgO, способных к гидратации, а остальные 15% составляют различные примеси и неразложившийся $CaCO_3$. Чем выше активность извести, тем лучше ее вяжущие свойства и тем меньше требуется такой извести для приготовления строительного раствора.

По ГОСТу строительная воздушная известь подразделяется на три сорта для негашеной извести и на два сорта для гашеной извести. Активность негашеной извести без добавок для 1, 2, и 3 сортов должна составлять не менее 90, 80 и 70% соответственно; для 1 и 2 сортов негашеной извести с добавками – не менее 64 и 52%, соответственно. Содержание непрогасившихся зерен для трех сортов негашеной извести должно быть соответственно не более 7, 10 и 12%. В гашеной извести без добавок содержание CaO + MgO (в пересчете на сухое вещество) должно быть для

1 и 2 сортов не менее 67 и 60%, а для гашеной извести с добавками – не менее 50 и 40% соответственно.

Негашеная известь размалывается достаточно легко. Остаток на ситах №02 и №008 соответственно не более 1 и 10%. Обычно заводы выпускают продукт с остатком на сите №008 от 2 до 7%, что соответствует удельной поверхности 350–500 $м^2/кг$.

Известь – самое пластичное вяжущее, что объясняется способностью частиц CaO удерживать на своей поверхности адсорбционные слои воды, уменьшающие трение между ними. Поэтому известковый раствор обладает высокой удобоукладываемостью, он легко и равномерно распределяется тонким слоем на поверхности кирпича или бетона и хорошо сцепляется с ними, а также заполняет все трещины и каверны. Это свойство известкового теста позволяет использовать его в качестве пластификатора, например, в цементных растворах.

Известковые растворы должны обладать равномерностью изменения объема при твердении. Гашение пережженных частиц в уже упрочнившемся тесте происходит медленно, и это может привести к образованию трещин.

Известковые растворы вполне воздухостойкие материалы. При воздушно-сухом режиме создаются благоприятные условия для их упрочнения за счет испарения влаги, а также карбонизации. Во влажных условиях известковые растворы размокают.

Прочность воздушной извести не нормируется стандартом. Прочность гидратной извести-пушонки, а также известкового теста обычно невелика и составляет примерно 0,5–1,0 МПа через 28 суток твердения. Молотая негашеная известь отличается более высокой прочностью – 1,0–5,0 МПа через 28 суток.

Молотая негашеная известь заметно отличается от гашеной извести и по ряду других свойств. Строительные растворы на негашеной молотой извести становятся удобоукладываемыми при значительно меньшем количестве воды, чем растворы на гашеной извести-пушонке или известковом тесте. Они обладают также более высокой прочностью. Строительные растворы на обычном известковом тесте схватываются в течение нескольких суток, а на молотой негашеной извести – за 30–60 мин. При затворении водой молотой негашеной извести в короткие сроки выделяется много теплоты, что может привести к возникновению в ней высоких температурных напряжений и разрушению изделия. Поэтому из молотой негашеной извести легче получить изделия высокой прочности при условии, что окружающая обстановка способствует быстрому отводу теплоты, например на морозе. Молотая негашеная известь химически связывает воду значительно быст-

рее и в большем количестве, чем другие вяжущие. Изделия из нее отличаются большей плотностью и поэтому более водостойки.

Производство воздушной извести очень распространено. Она является местным вяжущим веществом, так как сырьевые материалы и топливо имеются почти во всех регионах, а процесс ее изготовления не требует сложного оборудования. Значительная ее часть расходуется на получение строительных растворов (смесь извести и песка), применяемых для кладочных и штукатурных работ, при этом в качестве добавок может использоваться цемент. Бездобавочные растворы предназначены для эксплуатации только в сухих условиях, то есть их применяют в основном для внутренних работ.

Как составная часть известь входит в состав многих смешанных вяжущих: известково-шлаковых, известково-гипсовых, известково-пуццолановых и т. д. Она находит также применение в производстве легкобетонных камней, шлакобетона, бетонов низких марок, рассчитанных на службу в воздушно-сухих условиях, теплоизоляционных и звукоизоляционных материалов, известковых окрасочных составов. Основная часть строительной извести расходуется на получение автоклавных силикатных строительных материалов.

В настоящее время для строительных целей используют лишь около 50% всей выпускаемой извести. Остальную часть потребляют керамическая, стекольная, металлургическая промышленность, сельское хозяйство и другие отрасли.

3.4 Производство портландцемента и его разновидностей

Портландцемент – гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем тонкого измельчения клинкера и гипса, и твердеющее в воде и на воздухе. Клинкер получают обжигом до спекания сырьевой смеси состава, обеспечивающего преобладание в продукте обжига высокоосновных силикатов кальция.

3.4.1. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ И ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Гипс вводят в состав портландцемента для регулирования (замедления) сроков схватывания. Его содержание нормируют в пересчете на SO_3. Содержание SO_3 (%–масс.) должно быть: в рядовых портландцементах – не менее 1 и не более 3,5, в высокомарочных и быстротвердеющих портландцементах – не менее 1,5 и не более 4,0, в шлакопортландцементах – не менее 1,0 и не более 4,0.

Возможно использование как природного гипсового камня, так и промышленных отходов – фосфогипса и борогипса.

Наряду с бездобавочным портландцементом (обозначение: ПЦ–Д0) выпускаются также два вида портландцементов с активными минеральными добавками – с содержанием добавок до 5%–масс. (обозначение: ПЦ–Д5) и до 20%–масс. (обозначение: ПЦ–Д20).

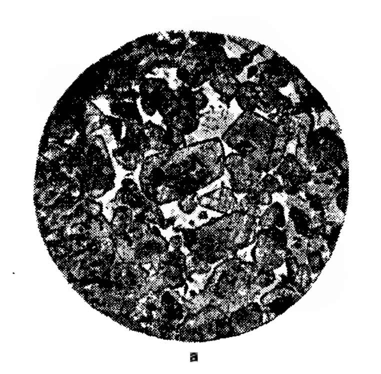
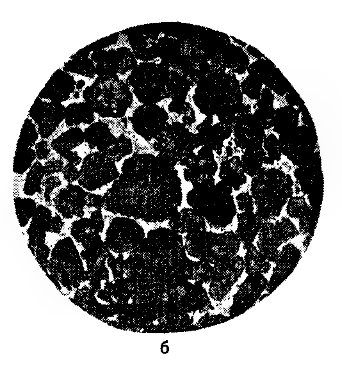
Таким образом, ПЦ–Д0 состоит из двух компонентов – клинкера и гипса; ПЦ–Д5 может содержать до 5% активных минеральных добавок всех видов; ПЦ–Д20 – до 20% доменных, электротермофосфорных гранулированных шлаков, глиежей, добавок вулканического происхождения или до 10% добавок осадочного происхождения. Введение активных минеральных добавок снижает себестоимость портландцемента и повышает стойкость цементного камня в минерализованных водах.

Качество клинкера зависит от его химического и минералогического состава. Химический состав характеризуется содержанием в клинкере различных оксидов, а минералогический – количественным соотношением минералов, образующихся в процессе обжига. Портландцементный клинкер состоит в основном из (% мас.): CaO – 64÷67; SiO_2 – 21÷25; Al_2O_3 – 4÷8; Fe_2O_3 – 2÷4. Кроме того, в виде примесей могут присутствовать оксиды щелочных металлов, магния, титана и др.

Вышеперечисленные оксиды при обжиге взаимодействуют между собой, образуя клинкерные минералы. Портландцементный клинкер состоит из ряда кристаллических фаз, отличающихся друг от друга по химическому составу, и стекловидной фазы. Основные минералы клинкера: алит $3CaO \cdot SiO_2$ (сокращенная запись – C_3S); белит – β-модификация $2CaO \cdot SiO_2$ (C_2S); трехкальциевый алюминат – $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A) и алюмоферрит кальция переменного состава от $8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ до $2CaO \cdot Fe_2O_3$ (сокращенная запись – C_8A_3F – C_2F). При расчетах, как правило, пользуются формулой усредненного состава алюмоферритов – $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (сокращенная запись C_4AF).

Алит представляет собой кристаллическую фазу, в основе структуры которой лежит структура трехкальциевого силиката. Однако отождествлять полностью алит и трехкальциевый силикат нельзя. При кристаллизации из расплава C_3S образуются твердые растворы, в структуру которых встраиваются ионы Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} и др. Кристаллы алита в непрозрачных шлифах выглядят как призмы с голубоватой окраской (рис. 3.9 а).

Структура белита основана на кристаллической решетке β-модификации двухкальциевого силиката, в которой катионы Ca^{2+} частично замещаются на ионы Mg^{2+}, Ba^{2+}, Cr^{3+}, K^+, а анионы SiO_4^{4-}

а б

Рис. 3.9. Морфология кристаллов алита (а) и белита (б)

на SO_4^{2-} и PO_4^{3-}. Оксиды фосфора, хрома, алюминия в составе β-C_2S стабилизируют эту нестабильную модификацию, которая обладает гидравлическими свойствами. При медленном охлаждении и значительном содержании двухкальциевого силиката в клинкере происходит самопроизвольный переход β-модификации в γ—модификацию, не обладающую гидравлическими свойствами. При этом наблюдается рассыпание клинкера в порошок вследствие увеличения объема, обусловленного примерно 10%—ным различием плотностей β и γ—модификаций. Кристаллы белита имеют округлую форму с плотными или дефектными краями (рис 3.9 б).

Трехкальциевый алюминат – также одна из важнейших фаз клинкера, отличающихся высокой скоростью гидратации, поэтому его присутствие ускоряет процесс твердения цемента в начальные сроки. C_3A входит в состав так называемого промежуточного вещества.

Состав алюмоферритной фазы определяется в основном режимом охлаждения клинкера и отношением Al_2O_3/Fe_2O_3 в сырьевой смеси. Эта фаза представляет собой непрерывный ряд твердых растворов, состав которых лежит в пределах C_6AF_2 – C_6A_2F. Алюмоферритная фаза промышленных клинкеров может содержать до 3% K_2O, 4% MgO, 7% SiO_2.

В клинкере также присутствует стеклофаза, которая имеет переменный состав и включает значительное количество Al_2O_3 и Fe_2O_3. Конкретный состав стекла и его количество зависят прежде всего от скорости охлаждения и состава сырьевой смеси и клинкера.

Таким образом, портландцементный клинкер представляет собой гетерогенную систему, состоящую из нескольких фаз. Даже индивидуальные измельченные частицы являются гетерогенными, так как каждый из основных минералов неизменно присутствует в каждой отдельной частице цемента.

Требуемый минералогический состав клинкера определяет в значительной степени технологические особенности производства портландцемента и его свойства. Для того чтобы получить клинкер с повышенным содержанием алита, необходимо применять более длительный и высокотемпературный обжиг. Легче идет обжиг клинкера, в котором планируется повышенное содержание C_3A и C_4AF.

Минералогический состав клинкера существенно влияет на производительность цементных мельниц. С увеличением содержания в клинкере C_3S его размалываемость улучшается, а с увеличением содержания C_2S – ухудшается, что объясняется меньшей твердостью трехкальциевого силиката и большей его хрупкостью. Труднее измельчаются клинкеры с повышенным содержанием алюмоферритов.

Алит – важнейший минерал портландцементного клинкера, основной носитель его вяжущих свойств. Он обусловливает возможность достижения высокой прочности в первые сроки твердения и определяет прочностные показатели в 28-суточном возрасте, то есть в марочные сроки.

При более длительном твердении (от 1 года и позже) важную роль в формировании прочности цементного камня играет двухкальциевый силикат. Он взаимодействует с водой более медленно, чем алит, однако со временем их прочностные показатели выравниваются.

Трехкальциевый алюминат активно участвует в процессе твердения, особенно в начальный период. Увеличение в клинкере содержания C_3A за счет уменьшения количества C_4AF переводит цемент в разряд быстротвердеющих вяжущих. При повышении содержания алюмоферритов кальция цементы вначале твердеют медленно, но в длительные сроки достигают высокой прочности. Регулирование минералогического состава и кристаллической структуры клинкера – важнейший технологический прием, обеспечивающий получение цементов с заданными свойствами.

Рациональный состав клинкера зависит от условий работы конкретного завода, состава сырьевых материалов и обжигаемой сырьевой смеси, вида топлива, конструкции печных агрегатов и других факторов. При его подборе руководствуются следующими положениями. Для получения в обжигаемом материале необходимого количества жидкой фазы (расплава) сумму C_3A+C_4AF надо поддерживать в пределах 18–22% при содержании C_3A 5–8%. При рекомендуемой сумме минералов-плавней рациональные пределы для суммы C_3S+C_2S составляют 75–78%. Рациональными пределами для содержания C_3S считают 52–62%, а для C_2S – 14–24%. Поскольку клинкер помимо основных минералов всегда содержит некоторое количество других соединений, то сумма $C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF$ составляет обычно 96–98%.

Для характеристики состава клинкера и портландцемента чаще пользуются не процентным содержанием оксидов и клинкерных

минералов, а соотношениями между оксидами в виде коэффициента насыщения (КН) и модулей (силикатного и глиноземного).

Коэффициент насыщения – основная характеристика состава портландцементного клинкера – представляет собой отношение количества оксида кальция, оставшегося после полного насыщения им глинозема до C_3A, оксида железа до C_4AF, к тому количеству оксида кальция, которое необходимо для полного насыщения кремнезема до C_3S. КН вычисляется по формуле

$$КН = [CaO - 1{,}65Al_2O_3 - 0{,}35Fe_2O_3]/2{,}8SiO_2,$$

Практически величина КН составляет 0,88–0,92. Он характеризует соотношение между количеством алита и белита в цементе. Чем он выше КН, тем больше доля C_3S.

Силикатный (кремнеземистый) модуль представляет собой отношение содержания кремнезема к сумме оксидов алюминия и железа

$$n = SiO_2/[Al_2O_3+Fe_2O_3].$$

Для рядового портландцемента величина *n* составляет 1,9–2,6. Кремнеземистый модуль характеризует отношение в клинкере силикатов к сумме алюмината и алюмоферрита кальция.

Глиноземный (алюминатный) модуль показывает отношение содержания в клинкере глинозема к оксиду железа

$$p = Al_2O_3/Fe_2O_3.$$

Величина глиноземного модуля для рядовых портландцементов составляет 0,9–1,6, она характеризует соотношение в клинкере алюминатной и алюмоферритной фазы. При высоком модуле *p* клинкер отличается повышенным содержанием C_3A и относительно малым количеством C_4AF.

Минералогический состав клинкера определяет как технологические особенности его получения, так и строительно-технические свойства цементов. Цементы с высоким силикатным модулем медленно схватываются и твердеют, но со временем их прочность неуклонно нарастает и через длительное время оказывается весьма высокой. Высокий силикатный модуль обеспечивает также повышенную стойкость цементов при службе в минерализованых водах. Однако сырьевые смеси с высоким модулем трудно спекаются и процесс обжига клинкера затруднен. Слишком низкий силикатный модуль, в свою очередь, вызывает затруднения при обжиге из-за повышенной легкоплавкости сырьевой смеси, что ведет к свариванию ее в крупные куски и образования на футеровке печи «колец» (приваров).

Цементы с высоким глиноземным модулем быстрее схватываются и твердеют, но достигнутая в начальные сроки прочность в дальнейшем нарастает несущественно. Такие цементы менее коррозионноустойчивы к действию агрессивных минерализованых вод. Обжиг их затруднен вследствие повышенной вязкости жидкой фазы, что замедляет процесс образования алита. При малой же величине модуля , то есть при значительном содержании оксида железа, цементы медленно схватываются и твердеют, но дают достаточно высокую прочность на поздних этапах твердения. Клинкер в этом случае более легкоплавок, что может вызывать образование сваров на футеровке печи и крупных комьев в обжигаемой массе.

3.4.2. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТОПЛИВО ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. ВЫБОР СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА

Основным сырьем для получения цементного клинкера являются карбонатные (известняк, мел, известняк-ракушечник и др.) и глинистые (глина, глинистый сланец, лесс и др.) породы. Их характеристика дана в разделе 2.1. Содержания карбонатных и глинистых пород в сырьевой смеси, как правило, – 75–80% и 20–25%. Однако заданное соотношение оксидов в двухкомпонентной сырьевой смеси удается получить только при особо благоприятном составе сырьевых материалов. В большинстве случаев применяют третий и даже четвертый компоненты – корректирующие добавки, содержащие значительное количество одного из недостающих оксидов. В качестве железосодержащей добавки обычно используют пиритные огарки с сернокислотных заводов, реже – колошниковую пыль доменных печей. В качестве глиноземистой добавки применяют богатые глиноземом маложелезистые глины или бокситы. Кремнеземистой добавкой служат кварцевые пески, опоки, трепел. Содержание оксидов в корректирующих добавках должно быть: для железистых Fe_2O_3 – не менее 40%, для кремнеземистых SiO_2– не менее 70%, для глиноземистых Al_2O_3 – не менее 30%. Большинство цементных заводов использует железистые добавки.

Корректирующие добавки, как правило, сырье привозное. Карбонатное и глинистое сырье в большинстве случаев заводы добывают на своих карьерах. Оптимальный вариант, когда глинистые породы составляют вскрышу карьера карбонатного сырья, что снижает общую стоимость сырьевой смеси.

Весьма перспективно использование в составе сырьевых смесей техногенного сырья (доменные шлаки, нефелиновый шлам и др.). Это позволяет не только утилизовать отходы других производств, но и снизить расход топлива на обжиг, так как техногенное сырье частично уже прошло тепловую обработку.

В цементной промышленности используют твердое, жидкое и газообразное топливо.

Предпочтительно применение твердого топлива с теплотой сгорания не ниже 20 МДж/кг, зольностью не выше 10–12%, с содержанием летучих 20–30%. В качестве твердого топлива используют каменные и бурые угли, коксовую мелочь, горючие сланцы. Для большинства обжиговых агрегатов необходима предварительная подготовка твердого топлива. С этой целью строят подготовительное отделение, в котором осуществляется сушка и помол угля. Тонкость помола должна составлять по остатку на сите 008 – 8–16%.

При сжигании в виде пыли уголь приобретает особые свойства. Газовые угли с повышенным содержанием летучих веществ воспламеняются на близком расстоянии от форсунки и образуют длинный факел. Тощие угли воспламеняются позднее, а сгорают быстрее, образуя при этом короткий факел. Подбор смеси газовых и тощих углей позволяет регулировать длину и форму факела в печи.

В качестве жидкого топлива применяют мазут – смесь углеводородов, испаряющихся и разлагающихся при высоких температурах. Зольность мазута должна быть не менее 0,15–0,2%, содержание воды – 1–2%, теплота сгорания – около 40 МДж/кг. Скорости сгорания мазута и интенсивность излучения образующегося факела ниже, чем у твердого топлива, поэтому расход теплоты на обжиг повышается примерно на 10%. Сократить расход теплоты можно за счет снижения вязкости мазута, путем его подогрева, увеличения давления распыления и уменьшением размеров каналов форсунки.

В качестве газообразного топлива применяют природный газ, смесь природного газа с газом подземной газификации, а также коксовый газ – продукт коксования каменных углей. Наибольшее распространение получили природные газы с теплотой сгорания 32–39 МДж/кг. В зависимости от месторождения газов содержание метана в них составляет 80–99%. Газ на заводы поступает из магистральных газопроводов, где поддерживается давление 0,6 МПа. В заводском газораспределительном пункте давление газа снижают до 0,25–0,3 МПа и транспортируют к местам потребления.

Газ – наиболее дешевый и удобный вид топлива, несмотря на меньшую светимость пламени, что обуславливает необходимость повышения удельного расхода топлива. Он не требует устройств для хранения, не дает отходов при сгорании, не загрязняет атмосферу. Применение газа облегчает автоматизацию процесса сжигания топлива и технологического процесса в целом. Постоянство химического состава и теплоты сгорания газа обеспечивает равномерность режима обжига и стабильность работы печи. При этом повышается стойкость футеровки, коэффициент использования печей и, следовательно, увеличивается выпуск продукции, улучшается ее качество. Газообразное топливо не требует специальной

его подготовки перед сжиганием, что снижает капитальные затраты и себестоимость продукции. Благодаря этому газ стал основным видом топлива в цементной промышленности. Однако его потребление не соответствует реальной структуре топливного баланса страны, и актуальной проблемой является сокращение в отрасли расхода газа и расширение использования угля. Затраты на топливо в цементной промышленности очень высоки – до 40% себестоимости цементного клинкера. Поэтому сокращение расхода топлива – одна из важнейших задач.

Вращающиеся печи позволяют использовать в качестве топлива горючие отходы других отраслей промышленности как в составе сырьевых смесей (отходы коксового производства и др.), так и при непосредственном сжигании в печи (отработанные технические масла, автомобильные покрышки и др.). Это позволяет снизить расход природного топлива на 15–25%.

В зависимости от технологических особенностей приготовления сырьевых смесей различают три способа производства портландцемента: мокрый, сухой и комбинированный.

При ***мокром способе*** производства измельчение сырьевой смеси производят в водной среде с получением шихты в виде тонкодисперсной сметанообразной водной суспензии – шлама. Обжиг ведут в длинных вращающихся печах с внутрипечными теплообменниками. При ***сухом способе*** сырьевую шихту готовят в виде тонко измельченного сухого порошка – сырьевой муки, поэтому перед помолом или в ходе его сырьевые материалы высушивают. Обжигают сырьевую муку в коротких вращающихся печах с запечными теплообменниками. При ***комбинированном способе*** производства сырьевую смесь готовят по технологии мокрого способа в виде шлама, а затем обезвоживают на фильтрах до влажности 16–18% и тонко измельчают в дробилках-сушилках.

Каждый из способов производства имеет свои преимущества и недостатки. Так, при мокром способе в присутствии воды облегчается измельчение материалов, легче достигается однородность смеси, надежнее и проще транспортировка шлама, лучше условия труда. Однако при этом способе расход топлива на обжиг на 30–40% больше, чем при сухом способе. Кроме того, необходимо использовать более габаритные и соответственно металлоемкие печи, так как значительная часть печного пространства выполняет функцию испарителя механически примешанной воды из шлама.

Основное преимущество сухого способа производства – существенное снижение расхода теплоты на обжиг клинкера – до 3,4–4,2 кДж/кг по сравнению с 5,8–6,7 кДж/кг при мокром способе. Объем печных газов (при одинаковой производительности печей) при сухом способе на 35–40% меньше, чем при мокром. При су-

хом способе производства снижается стоимость обеспыливания печных газов, имеются лучшие возможности для использования теплоты отходящих газов для сушки сырья, что позволяет снизить общий расход топлива, но при этом усложняется технологическая схема. Важнейшее преимущество сухого способа производства возможность получения более высоких удельных съемов клинкера в печных агрегатах, что позволяет использовать печи производительностью до 6000–10000 т/сут. К недостаткам этого способа следует отнести относительную сложность корректировки состава шихты, повышение расхода электроэнергии, а также увеличение количества единиц технологического оборудования и усложнение схемы производства.

Одним из важнейших условий при компоновке основных агрегатов при проектировании заводов сухого способа является стремление к наиболее полному использованию теплоты отходящих газов, так как только в этом случае данный способ является эффективным. В целом по технико-экономическим показателям сухой способ превосходит мокрый. При использовании мощных высокопроизводительных печей он обеспечивает снижение удельного расхода топлива на обжиг клинкера примерно вдвое, рост годовой выработки на одного работающего примерно на 40%, уменьшение на 10% себестоимости продукции.

Комбинированный способ производства позволяет использовать преимущества подготовки сырьевой смеси по мокрому способу и одновременно снизить расход теплоты на обжиг. При этом способе примерно на 30% уменьшается расход топлива и примерно на 10% капитальные затраты по сравнению с мокрым способом, но на 15–20% повышается расход электроэнергии. Механическое удаление воды при фильтрации шламов значительно усложняет технологический процесс. В нашей стране этот способ пока не нашел широкого применения. Тем не менее это не умаляет перспективности его использования, так как это реальный путь экономии дефицитного топлива при использовании влажного сырья.

Основными способами производства клинкера в мировой цементной промышленности остаются мокрый и сухой. Более распространен мокрый способ. На его основе выпускается около 70% общего производства клинкера в мире. Однако в связи с ростом цен на топливо в последние десятилетия постоянно возрастает доля производства клинкера по сухому способу. В цементной промышленности России 59 цементных предприятия, из них 52 – с полным циклом производства. Среди последних на 39 заводах реализуется мокрый способ (суммарная годовая мощность 67,2 млн. т), 11 заводов работают по сухому способу (суммарная

годовая мощность 12,8 млн. тонн) и на 2-х заводах реализуется и тот, и другой способы.

Выбор способа приготовления сырьевой смеси при проектировании новых предприятий или реконструкции действующих определяется целым рядом факторов, связанных не только с технико-экономическими соображениями, но и со свойствами сырья, его однородностью и влажностью, наличием топливной и энергетической базы в зоне строительства.

Мокрый способ может оказаться более выгодным при мягких, пластичных, хорошо размучивающихся сырьевых материалах, обладающих обычно высокой влажностью (20–30% и более). Такое сырье легко диспергируется в водной среде в болтушках и мельницах-мешалках, в результате чего достигается экономия электроэнергии. Мокрый способ более целесообразен и при естественной влажности сырья более 12–15%, поскольку в этом случае при сухом способе требуются высокие затраты на предварительную подсушку сырьевых материалов.

При наличии твердых сырьевых компонентов умеренной влажности (известняка, глинистого мергеля), которые могут быть измельчены только в мельницах, производство портландцемента следует организовывать по сухому способу. Сухой способ целесообразен также при ограниченной топливной базе в районе завода и высокой стоимости топлива.

Основные отличия в технологических схемах мокрого (рис. 3.10), комбинированного (рис. 3.11) и сухого (рис. 3.12) способов производства проявляются на отдельных стадиях приготовления сырьевой смеси, и они отражены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

ОТЛИЧИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМАХ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ СУХОГО, МОКРОГО И КОМБИНИРОВАННОГО СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА

Мокрый способ	Комбинированный способ	Сухой способ
–	–	Предварительное усреднение сырья
Двухстадийное тонкое измельчение с предварительным распусканием мягких компонентов на 1-ой стадии	Двухстадийное тонкое измельчение с предварительным распусканием мягких компонентов на 1-ой стадии	–
	–	Совместное измельчение и сушка сырья
–	Фильтрация шламов	–

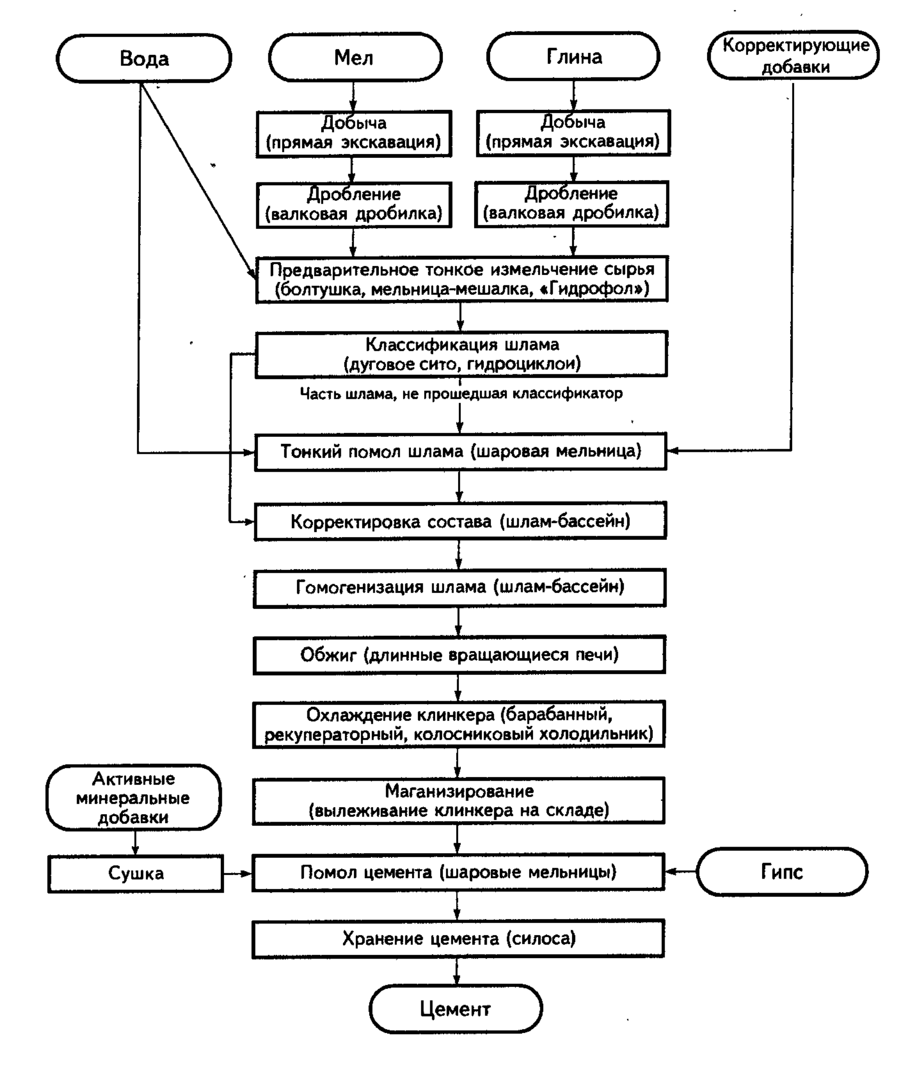


Рис. 3.10. Технологическая схема производства портландцемента мокрым способом

Эти основные отличия определяют конкретные технологические операции того или иного способа (дробление, тонкий помол, классификация, гомогенизация и пр.) и то, какие типы оборудования используются для их реализации. Заключительные этапы (охлаждение клинкера, помол цемента) одинаковы для всех способов производства.

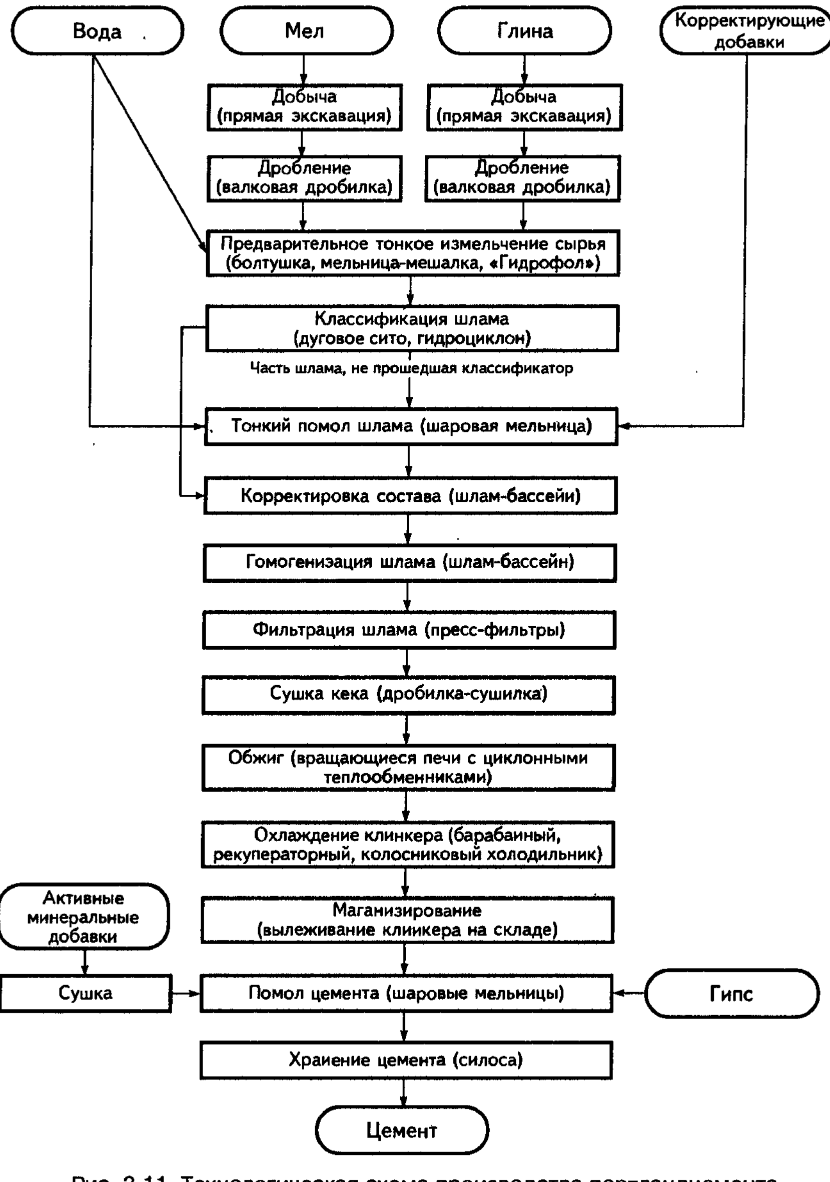


Рис. 3.11. Технологическая схема производства портландцемента комбинированным способом

Поскольку вопросы добычи сырья, измельчения, перемешивания были подробно рассмотрены в разделе 2.2, в настоящем разделе основной акцент сделан на отличиях этих технологических операций при разных способах производства портландцемента.

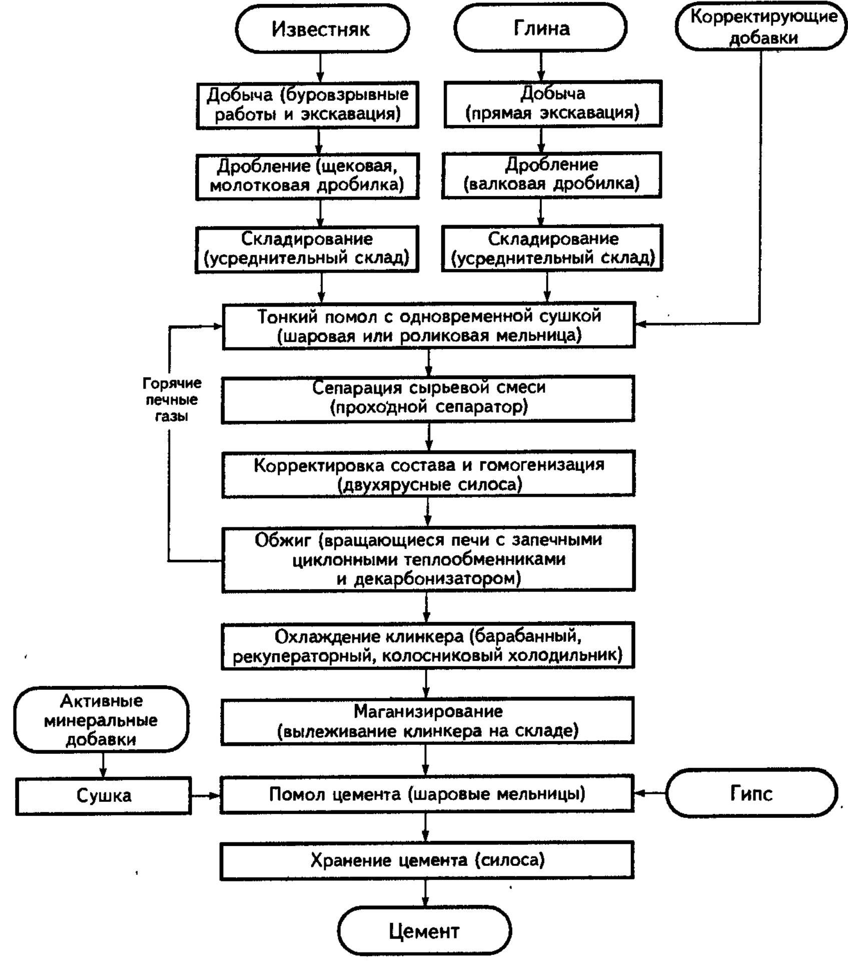


Рис. 3.12. Технологическая схема производства портландцемента сухим способом

3.4.3. ДОБЫЧА СЫРЬЯ, ПОДГОТОВКА СЫРЬЕВЫХ ШИХТ

Способ добычи определяется в основном физическими свойствами сырья и глубиной его залегания. Твердые породы добывают преимущественно с помощью буровзрывных работ, а мягкие — прямой экскавацией. Прямая экскавация, как способ разработки карьера, более проста, безопасна и особенно эффективна в случае

использования мощных роторных экскаваторов. Для заводов, работающих по мокрому способу, целесообразно непосредственно на карьере устанавливать специальный передвижной агрегат по приготовлению и переработке шламов мягких влажных пород (мел, глина), что повышает общую эффективность мокрого способа производства клинкера.

Подготовка сырьевой смеси начинается с дробления сырьевых материалов. Мягкое сырье дробят в одну стадию на валковых дробилках, а твердое — в 2–3 стадии. Поскольку мокрый способ предусматривает обязательное двухстадийное тонкое измельчение (предварительное и окончательное), то в ряде случаев можно отказаться от дробления, в частности, если используется мельница самоизмельчения «Гидрофол», которая принимает куски с размером до 500 мм.

На заводах сухого способа дробление осложняется высокой влажностью сырья (20–25%), при этом обычные дробилки «замазываются». Во избежание этого применяют либо предварительную сушку сырья, либо используют специальные дробилки-сушилки.

Любой завод должен иметь запас сырья, обеспечивающий его бесперебойную работу. Запас привозного сырья (чаще это — корректирующие добавки) должен обеспечить работу на 20–30 дней, собственного сырья — на 2–3 суток. На заводах мокрого способа запаса дробленого сырья не создают, так как такой материал склонен к слеживанию, поэтому создают запасы грубомолотого шлама, прошедшего обработку в болтушках или мельницах «Гидрофол».

На заводах сухого способа создают специальные усреднительные склады, в функцию которых входит не только хранение запаса сырья, но и усреднение его по составу. На таких складах формируют, как минимум, два штабеля дробленого материала. Один укладывают из всего сырья, добываемого на карьере в течение недели, послойно, а второй уже подготовленный штабель разрабатывают в течение недели, но уже в разрез уложенным слоям. Такой относительно простой прием позволяет в 10 раз снизить неизбежные колебания в составе сырья.

ТОНКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Тонкое измельчение сырьевых шихт в цементной промышленности ведут только в шаровых мельницах. При этом на данной стадии осуществляется не только измельчение, но и эффективная гомогенизация трех- четырехкомпонентной шихты. Степень тонкого измельчения и однородность шихты во многом определяют

скорость и полноту тепловой обработки, а, следовательно, и качество получаемого клинкера.

Используют двух-трехкамерные мельницы следующих размеров: 3,0×14; 3,2×15; 4×13,5 м. При мокром помоле вода интенсифицирует измельчение и перемешивание, производительность возрастает в 1,5–2 раза по сравнению с сухим помолом, а качество сырьевой смеси повышается.

Эффективный сухой помол возможен только для сухого материала. Если влажность материала превышает 0,5–1%, возникает опасность «замазывания» мельницы. Поэтому помол совмещают с сушкой, для чего используют отходящие из обжигательных печей газы с температурой 150–200°С. Сырьевые шаровые мельницы, работающие по сухому способу, имеют ряд конструкционных особенностей. В них появляется дополнительная сушильная камера длиной 1–1,5 м (первая по ходу материала), в которой нет мелющих тел. Здесь материал только сушится, а измельчение за счет ударов мелющих тел происходит в следующих камерах. Совмещение сушки и помола интенсифицирует сушку, однако сам процесс усложняется, и повышается расход электроэнергии на просос горячих газов.

Тонкое измельчение желательно совмещать с классификацией материала. При мокром способе применяют промежуточную классификацию после предварительного измельчения мягкого сырья в болтушках или в мельнице «Гидрофол». Степень готовности шлама после предварительного измельчения составляет 50–80%. После промежуточной классификации в дуговых ситах или гидроциклонах последующему домолу в шаровой мельнице подвергается только некондиционная часть шлама. При сухом способе для получения качественной сырьевой смеси необходима классификация готовой сырьевой смеси в воздушно-проходных или центробежных сепараторах.

При измельчении в сырьевой шаровой мельнице, особенно при мокром способе помола в присутствии воды, происходит достаточно полное перемешивание компонентов. Однако полученная сырьевая смесь все же будет несколько отличаться от заданного состава вследствие большего или меньшего непостоянства состава сырья, поступающего с карьера, и неизбежности некоторых колебаний в дозировке компонентов. Для приведения состава сырьевой шихты к заданным показателям и нужна операция корректировки. Для ее осуществления заранее готовят несколько шихт (шламов), отличающихся по составу и содержанию основных оксидов в большую и меньшую сторону от заданного значения. В случае отклонения состава рабочей сырьевой смеси к ней добавляют определенное количество необходимой корректирующей смеси (с большим или меньшим содержанием соответствующих оксидов) и тщательно перемешивают массу. Перемешивание производят в основном сжатым воздухом. Эту операцию осуществляют в шлам-бассейнах (вертикальных или горизонтальных) при мокром способе производства и в силосах – при сухом способе.

Фильтрация шламов используется только при комбинированном способе производства портландцементного клинкера. Ее сущность состоит в том, что шлам под давлением нагнетается в пресс-фильтр и избыток влаги удаляется через фильтровальную ткань. Получающийся при этом осадок (корж или кек) имеет влажность 17–25%. Его можно подавать непосредственно на обжиг во вращающуюся печь мокрого способа, но более целесообразным и экономичным является его измельчение в дробилке-сушилке с последующим обжигом сухого порошка в короткой печи сухого способа.

ОБЖИГ СЫРЬЕВЫХ ШИХТ

Эта важнейшая операция как при мокром, так и при сухом способе производства происходит в основном во вращающихся печах (рис.3.13), которые практически полностью вытеснили используемые ранее шахтные печи.

Вращающиеся печи представляют собой стальной барабан, сваренный или склепанный из отдельных обечаек, и футерованный внутри огнеупорными материалами. Профиль печей может быть как строго цилиндрическим, так и сложным – с расширяющимися зонами. Увеличение диаметра печи в пределах определенной зоны применяют с целью увеличения времени пребывания в ней материала.

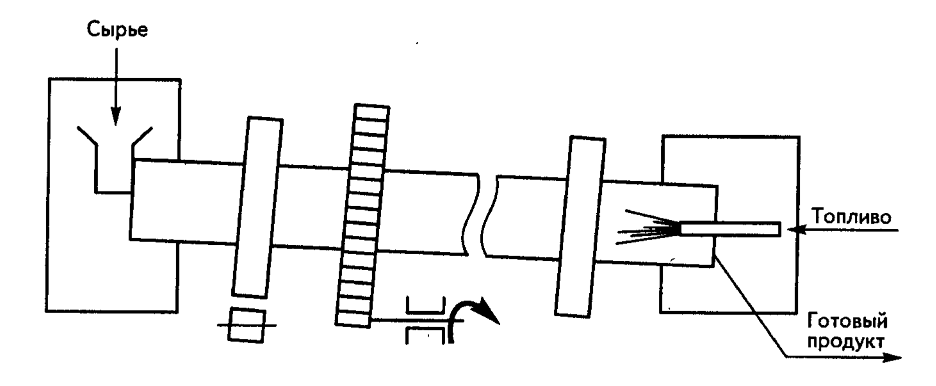


Рис. 3.13. Схема вращающейся печи для обжига цементного клинкера

Горячий (нижний) конец печи закрыт откатной головкой, через которую проходят форсунки для питания печи топливно-воздушной смесью. Холодный (верхний) конец печи входит в пыльную камеру. Для правильного ведения процесса обжига необходимо полностью исключить подсос холодного воздуха в печь с загрузочного и с разгрузочного концов. Для этого применяют изолирующие устройства.

При мокром способе производства эксплуатируются печи размером 3,6×127, 4×150, 4,5×170, 5×185 м. Печи устанавливают под углом 3–4° к горизонту. Вращающиеся печи работают по принципу противотока: сырье поступает в печь с верхнего холодного конца, а со стороны горячего нижнего конца вдувается топливо-воздушная смесь, сгорающая на протяжении 20–30 м длины печи. Горячие газы, перемещаясь навстречу материалу со скоростью 2–13 м/с, нагревают последний до требуемой температуры. Длительность пребывания материала в печи зависит от угловой скорости вращения печи, ее диаметра и угла наклона барабана. Занятое материалом сечение во вращающейся печи составляет лишь 7–15% ее объема, что является следствием высокого термического сопротивления движущегося слоя, объясняется малой теплопроводностью частиц и слабым их перемешиванием в слое.

Факел пламени и горячие газы нагревают поверхностный слой материала и футеровку печи. Футеровка, в свою очередь, отдает получаемую теплоту открытой поверхности материала лучеиспусканием, а его закрытой поверхности – путем непосредственного контакта теплопроводностью и через наружную поверхность в окружающую среду – лучеиспусканием и конвекцией. При каждом обороте печи в период соприкосновения с газовым потоком температура футеровки повышается, а в период контакта с материалом – понижается. Таким образом, материал воспринимает теплоту в двух случаях, а именно: когда соприкасается с нагретой футеровкой и когда находится на поверхности слоя.

Эффективное использование теплоты в мощных вращающихся печах возможно только при установке системы внутрипечных или запечных теплообменных устройств.

Печи мокрого способа производства, в которые на обжиг подают жидкий шлам, оборудуются внутрипечными теплообменниками. Такие теплообменные устройства имеют развитую поверхность, которая либо покрывается достаточно тонким слоем материала с целью постоянного и эффективного его контакта с горячими газами, либо работает как генератор, воспринимая теплоту от газов и передавая ее материалу при непосредственном соприкосновении с ним. Теплообменники улучшают перемешивание материала, что ведет к большему выравниванию температуры внутри обжигаемой массы, а также к уменьшению разности температур газов и поверхностей самих теплообменников и материала.

Наибольшее распространение в печах мокрого способа производства получили цепные завесы. Они устанавливаются с холодного конца печи. Их основное назначение – эффективное подсушивание шлама и грануляция материала. При этом гранулы должны быть достаточно прочными во избежание их разрушения при дальнейшем перемещении по длине печи. Соприкасаясь с газовым потоком, цепи аккумулируют теплоту, а затем при вращении печи попадают в шлам, где материал налипает на них и воспринимает часть накопленной теплоты, что приводит к интенсивной сушке. Подсушенный материал отстает от цепей при их соударениях и в виде комьев с влажностью 8–10% выходит из зоны цепной завесы.

Различают цепные завесы со свободно висящими концами и гирляндного типа. (рис. 3.14). Для первого способа подвески цепей характерны простота конструкции и малая чувствительность завесы к изменению вязкости шлама в процессе сушки. Однако гидравлическое сопротивление свободно висящих цепей значительное, что требует повышенной мощности дымососов. Гирляндная цепная завеса способствует лучшей грануляции материала при подсушивании. Она обладает более низким гидравлическим сопротивлением. В то же время гирляндная завеса примерно в два раза более материалоемка, чем свободновисящая подвеска при одинаковой тепловой эффективности, и при ней более высок пылеунос. Цепи навешивают преимущественно в длинных печах

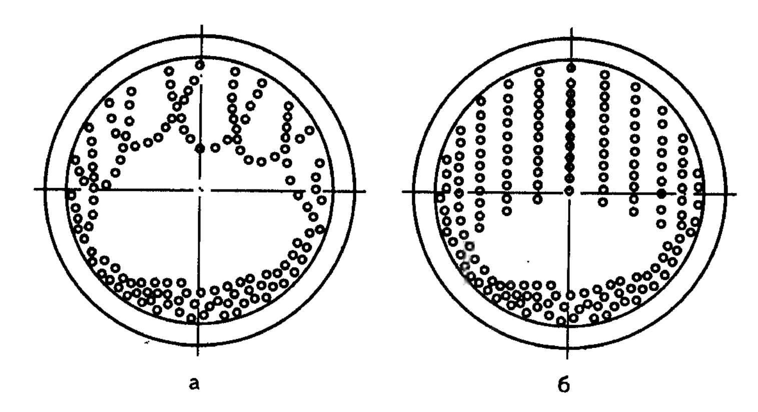


Рис. 3.14. Принципиальная схема навески цепной завесы:
а – гирляндная, б – свободно висящими концами

с отступом 3–5 м от загрузочного конца, длина участка цепной завесы зависит от размеров печи и составляет 20–50 м. Общая длина цепей в современных печах достигает 2000 м и более, а их суммарная поверхность –1500 м². Цепные завесы повышают производительность печи до 10% и снижают расход топлива на 5–10%. Во избежание выгорания цепей температура газов на участке цепной завесы не должна превышать 700–800°С.

В более высокотемпературных зонах возможна установка разного типа ячейковых теплообменников (рис. 3.15). Они делят печь на несколько каналов, что ведет к увеличению суммарной поверхности теплообмена, так как общий поток материала разбивается на отдельные малые потоки. Использование ячейковых теплообменников позволяет повысить производительность печи на 5–7%. Такие теплообменные устройства изготавливают – из жароупорной стали или из огнеупорных керамических материалов, поскольку температура их эксплуатации достигает 700–1100°С.

Получение портландцементного клинкера – процесс достаточно длительный, многоступенчатый, его образованию предшествует целый ряд физико-химических превращений: собственные полиморфные превращения сырьевых материалов, реакции их разложения, твердофазовый синтез из промежуточных фаз новых соединений, жидкофазное спекание и синтез трехкальциевого силиката, кристаллизация новых фаз из расплава. Эти процессы протекают в разное время при различных температурах на определенных участках вращающейся печи. В длинных вращающихся

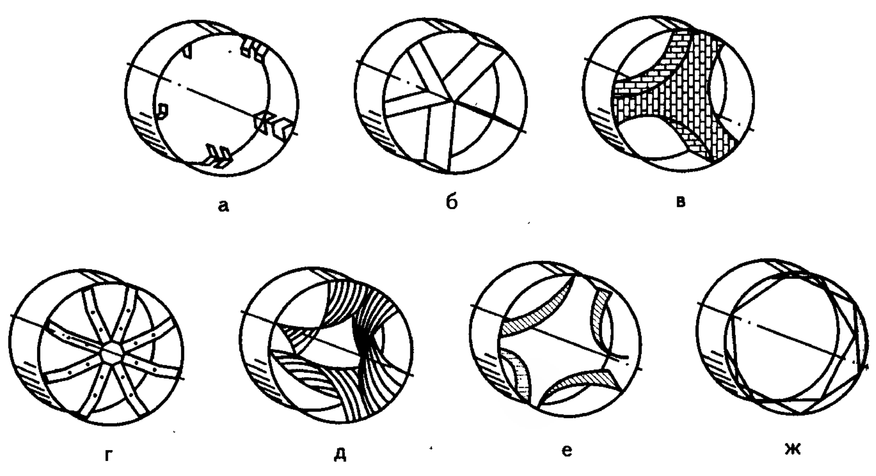


Рис. 3.15. Общий вид внутрипечных теплоообменников:
а – пересыпающие лопасти; б – ячейковый металлический; в – ячейковый керамический; г – звеньевой; д – арочный; е – циклоидный; ж – цепной

печах мокрого способа производства можно выделить, начиная с холодного конца печи, шесть зон: сушки, подогрева, декарбонизации, экзотермических реакций, спекания и охлаждения.

В зоне сушки шлам долгое время сохраняет температуру около 100°С и лишь в конце ее нагревается до 200° С. Затраты теплоты на испарение влаги шлама составляют около 35% общего ее расхода. При нагревании шлам сначала разжижается, а затем загустевает и комкуется в зерна-гранулы.

В зоне подогрева при температуре 200–650°С выгорают органические примеси и начинаются процессы дегидратации и разложения глинистого компонента. Глина теряет пластичность и связующие свойства. В результате часть гранул рассыпается. Обезвоживание (400–600°С) и распад на оксиды и метапродукты (500–1000°С) водных алюмосиликатов кальция приводит к образованию ряда промежуточных соединений, заметно влияющих на скорость связывания CaO.

В зоне декарбонизации при температуре 900–1200°С происходит разложение углекислых солей кальция и магния с образованием свободных CaO и MgO. Одновременно продолжается распад глинистых минералов на оксиды. В результате взаимодействия основных и кислотных оксидов в этой же зоне начинаются процессы твердофазового синтеза новых соединений, протекающие ступенчато. Начиная примерно с 600°С, из глинозема глинистого компонента и извести образуется моноалюминат $CaO{\cdot}Al_2O_3$, который при более высоких температурах реагирует с оксидом кальция с переходом сначала в $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, а затем $3CaO \cdot Al_2O_3$. Взаимодействие оксида железа с оксидом кальция начинается примерно при 650°С, при этом образуется $CaO \cdot Fe_2O_3$, а затем $2CaO \cdot Fe_2O_3$, который вступает во взаимодействие с алюминатами кальция и переходит в алюмоферриты при 1200–1250°С. Процесс твердофазового синтеза кристаллов двухкальциевого силиката начинается при температуре около 700°С, но основная масса этого минерала образуется при температурах 1000–1200°С.

Однако главным в этой зоне остается процесс декарбонизации. При температуре 1000–1200°С разложение $CaCO_3$ идет значительно быстрее, чем связывание CaO в минералы, поэтому в конце зоны кальцинирования содержание свободного оксида кальция в материале достигает максимума – 30–35%.

В зоне экзотермических реакций при температуре 1200–1350°С завершается процесс твердофазового спекания материала. Здесь полностью заканчивается образование таких минералов как $3CaO \cdot Al_2O_3$,$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ и $2CaO \cdot SiO_2$. Содержание свободной извести резко уменьшается, однако в материале остается

некоторое ее количество, необходимое для насыщения двухкальциевого силиката до трехкальциевого.

В зоне спекания при температурах 1300–1450–1300°С происходит частичное плавление материала (20–30% от массы обжигаемой смеси). В расплав переходят клинкерные минералы кроме белита, все легкоплавкие примеси и MgO. В твердом состоянии остаются лишь $2CaO \cdot SiO_2$ и CaO.

Спекание портландцементного клинкера слагается из трех взаимозависимых и частично или полностью совпадающих во времени процессов:

- перехода компонентов сырьевой шихты и продуктов твердофазовых реакций из твердой фазы в жидкую путем плавления и растворения в расплаве,
- диффузии ионов реагирующих компонентов от места их перехода в расплав к местам образования новых твердых фаз,
- образования твердых фаз из расплава – кристаллизации.

Белит и CaO растворяются в расплаве, диссоциируют на ионы, взаимодействуют с образованием нового соединения – трехкальциевого силиката (алита), которое плохо растворимо в расплаве и выделяется из него в виде мелких кристаллов, которые в дальнейшем растут. Выделение из расплава C_3S вызывает понижение в нем концентрации C_2S и CaO, что приводит к растворению новых порций этих веществ, находящихся в твердой фазе. Это обуславливает, в свою очередь, дальнейшее образование в расплаве и кристаллизацию C_3S. Процесс продолжается 20–30 мин до полного связывания свободного оксида кальция.

В зоне охлаждения температура клинкера сравнительно медленно понижается с 1300 до 1100–1000°С. Часть жидкой фазы при этом кристаллизуется с выделением кристаллов клинкерных минералов, а часть застывает в виде стекла.

Зоны сушки и подогрева в сумме занимают 50–60% длины печи (эта часть печи по существу выполняет функцию сушильного барабана), зона кальцинирования занимает 10–25%, зона экзотермических реакций – 7–10%, зона спекания 10–15%, зона охлаждения – 3–4% от общей длины печи. Меняя режим работы печи, можно смещать зоны и регулировать тем самым процесс обжига.

Печи сухого способа производства при равной или даже большей производительности примерно в два раза короче печей мокрого способа. Современные мощные печи сухого способа имеют размеры: 6,4/7×95 м, 5×75 м с производительностью 125 т/ч и 75 т/ч соответственно. Уменьшение длины печи связано с тем, что часть процессов выносится из печи в запечные теплообменные устройства (циклонные теплообменники, реактор-декарбонизатор или конвейерный кальцинатор).

В основу конструкций печей с циклонными теплообменниками (рис. 3.16) положен принцип эффективного теплообмена между отходящими из печи дымовыми газами и частицами сырьевой муки, находящимися во взвешенном состоянии. Уменьшение размера частиц обжигаемого материала и увеличение его удельной поверхности, а также максимальное использование всей поверхности частиц для контакта с теплоносителем интенсифицируют теплообмен между ними. Во взвешенном состоянии декарбонизация $CaCO_3$ протекает гораздо быстрее, чем при обжиге шихты

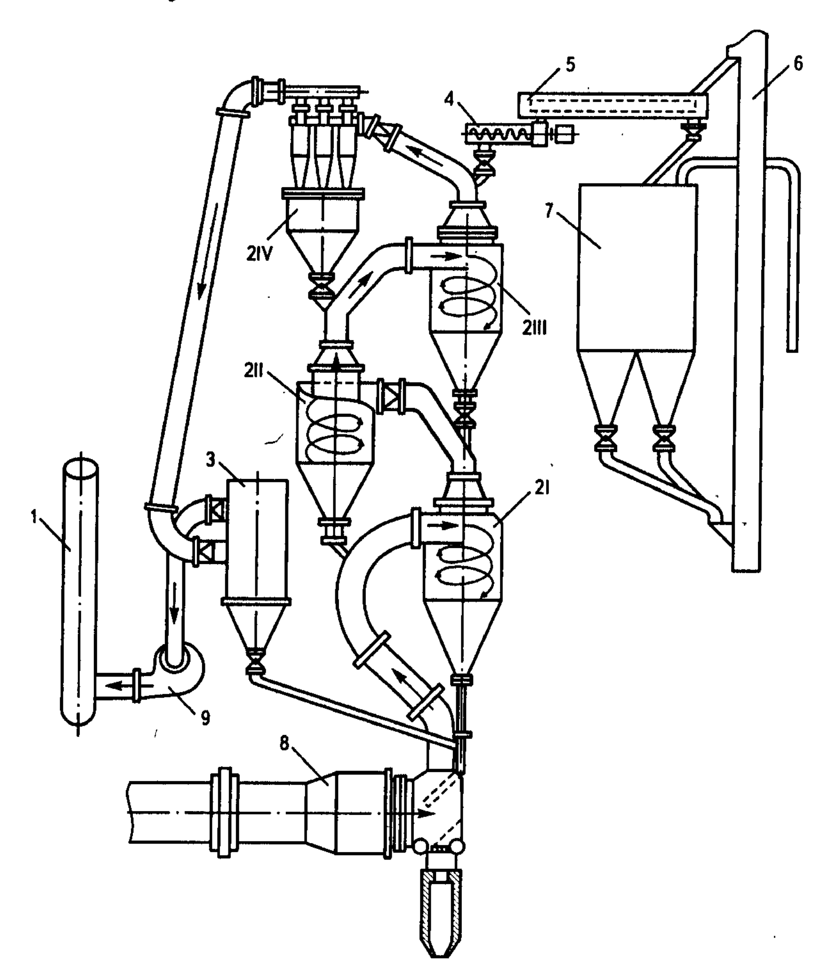


Рис. 3.16 Схема запечного циклонного теплообменника:
1 – дымовая труба; 2 – циклоны I, II, III и IV ступеней; 3 – бункер уловленной пыли; 4 – шнековый питатель; 5 – транспортер; 6 – элеватор; 7 – бункер сырьевой муки; 8 – вращающаяся печь; 9 – дымосос

в слое. Однако процессы, связанные с непосредственным контактом частиц-реагентов между собой (твердофазовые реакции), наоборот, замедляются.

Сырьевая мука поступает в систему циклонных теплообменников. Отходящие из вращающейся печи газы с температурой 900–1100°С по газоходу движутся в циклонный теплообменник IV ступени, а затем последовательно проходят циклонные теплообменники III, II и I ступеней, пылеулавливающее устройство и дымососом через дымовую трубу выбрасываются в атмосферу.

В узких газоходах циклонных теплообменников средняя скорость газов составляет 15–20 м/с, что значительно выше скорости витания частиц сырьевой муки. Поэтому поступающая в газоход между I и II ступенями циклонов сырьевая мука увлекается потоком газов и выносится в циклонный теплообменник I ступени, где материал подогревается, а газы охлаждаются. Осевший в циклоне материал через затвор-мигалку поступает в газоход между II и III ступенью циклонов, а из него выносится с газовым потоком в циклон II ступени. Затем материал движется в газоходах и циклонах III и IV ступеней. Сырьевая мука опускается вниз, проходя последовательно циклоны и газоходы всех ступеней и нагреваясь при этом. По выходе из циклона IV ступени материал имеет температуру 700–800°С, затем он подается во вращающуюся печь для дальнейшего обжига.

Время пребывания частиц сырьевой муки в циклонном теплообменнике не превышает 25–30 секунд. За это короткое время материал успевает не только нагреться, но и полностью дегидратируется глинистая составляющая сырьевой смеси, а также на 25–30% успевает проходит декарбонизация карбонатов. Таким образом, в циклонном теплообменнике осуществляются процессы, которые соответствуют зонам сушки, подогрева и частично зоне кальцинирования.

Вращающиеся печи с циклонными теплообменниками имеют высокие технико-экономические показатели, длительный срок службы, просты по конструкции и надежны в эксплуатации, они отличаются высоким коэффициентом использования. Основным недостатком данного теплообменного устройства является большая высота циклонной башни – 50–60 м.

Наиболее современными являются технологии, основанные на трехступенчатом обжиге, которые позволяют направлять в обжиговую печь материал, который декарбонизирован почти полностью. Для интенсификации процесса диссоциации $CaCO_3$ между запечным теплообменником и печью устанавливается специальный реактор – диссоционная ступень (декарбонизатор) (рис. 3.17), представляющая собой печь специальной конструкции с вихревой

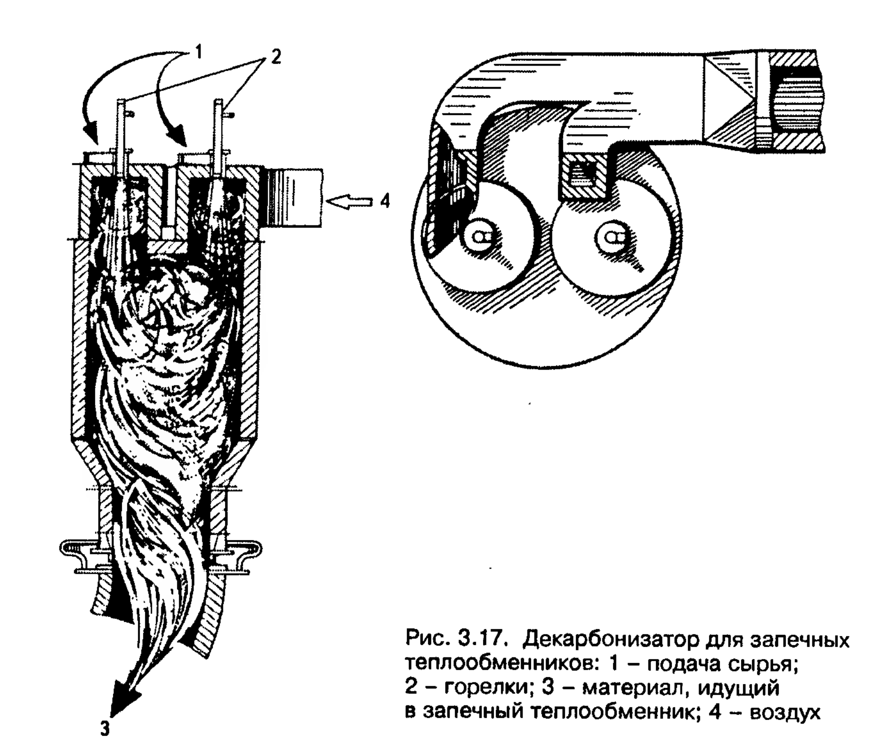


Рис. 3.17. Декарбонизатор для запечных теплообменников: 1 – подача сырья; 2 – горелки; 3 – материал, идущий в запечный теплообменник; 4 – воздух

форсункой, где происходит сжигание топлива и декарбонизация сырьевой муки в вихревом потоке. Температура материала на входе в реактор составляет 720–750°С. В результате сгорания дополнительного количества топлива температура газового потока повышается до 1000–1050°С, а материал нагревается до температуры 920–950°С. Каждая частица материала находится в системе «циклонный теплообменник – диссоционный реактор» всего 70–75 с, но по выходе из нее степень его декарбонизации составляет 85–95%. Установка диссоционной ступени позволяет повысить съем клинкера с 1 $м^3$ внутреннего объема печи в 2,5–3 раза. В результате печь диаметром 5,0–5,5 м может иметь производительность 6000–8000 т/сут. Удельный расход теплоты снижается до 3,0–3,1 МДж/кг клинкера. Размеры реактора невелики; он может быть использован не только при строительстве новых линий, но и при модернизации уже существующих коротких печей с циклонными теплообменниками.

Высокая топливоемкость производства цемента стимулирует изыскание путей интенсификации процесса обжига клинкера.

Производительность вращающейся печи может быть выражена формулой

$$G = Q/g = [S \cdot k \cdot \Delta t]/g,$$

где G – производительность печи, кг/ч; Q – общее количество теплоты, переданное обжигаемому материалу, МДж/ч; S – поверхность теплопередачи печи, слагающаяся из рабочей поверхности футеровки печи, суммарной поверхности цепной завесы, рабочей поверхности встроенных теплообменников, м^2; k – средний коэффициент теплопередачи, МДж/м$^2 \cdot$ ч $\cdot$ °С; Δt – средняя разность температур газового потока и обжигаемого материала, град; g – удельный расход теплоты на обжиг клинкера, кДж/кг.

Таким образом, на производительность печи оказывает влияние целый ряд факторов. Во-первых, те, которые приводят к изменению удельного расхода теплоты на обжиг клинкера – состав, структура, влажность, реакционная способность сырьевых материалов, условия обжига и т.д. Во-вторых, производительность печи повышается с ростом суммарной поверхности соприкосновения газов и материала, скорости движения газового потока и при минимизации избыточного воздуха, расходуемого на горение топлива.

Скорость клинкерообразования зависит от степени теплообмена между дымовыми газами и обжигаемой сырьевой смесью. Поэтому все мероприятия, способствующие увеличению полезно используемой теплоты от сжигаемого топлива, ускоряют получение клинкера. К ним относятся установка внутрипечных или запечных теплообменных устройств, а также снижение влажности шлама за счет его предварительного обезвоживания в концентраторах или за счет введения специальных добавок-разжижителей, позволяющих при более низкой влажности обеспечивать должную текучесть шлама.

Эффективным средством интенсификации процесса обжига и повышения производительности печи является повышение температуры нагреваемого материала в зоне протекания химических реакций. Повышение температуры с 1400°С до 1700°С способствует сокращению процесса клинкерообразования с 30 до 3 мин. Верхним пределом температуры материала во вращающейся печи следует считать то ее значение, при котором вязкость оплавленных зерен не будет препятствовать продвижению материала по печи.

Температура спекания материала в значительной мере определяется температурой горения топлива, которая зависит от его вида интенсивности горения. Эффективность горения может быть повышена за счет использования для сжигания подогретого воздуха, а также за счет снижения коэффициента избытка воздуха.

Спекание клинкера происходит быстрее при включении в сырьевую смесь минерализаторов обжига. Это вещества повышают скорость клинкерообразования за счет ускорения твердофазовых реакций, снижения температуры появления в спекающейся массе расплава и улучшения его свойств (снижение вязкости и поверхностного натяжения и т.д.). Кроме того, их применение приводит обычно к улучшению качества клинкера. Наиболее распространенные и изученные минерализаторы – плавиковый шпат (CaF_2) и кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6). При введении 0,5–1,0% CaF_2 ускоряются все стадии обжига: раньше начинается и быстрее проходит декарбонизация известняка, быстрее протекают химические реакции, на 5–10% увеличивается производительность печей и одновременно уменьшается удельный расход топлива. Наряду с фтористыми минерализаторами применяют и другие добавки – фосфорные шлаки, фосфогипс и пр.

Повышение производительности вращающихся печей и уменьшение удельного расхода теплоты на обжиг обеспечивается также и за счет увеличения их длины и диаметра. Так, расход теплоты на обжиг 1 кг клинкера при мокром способе в печах длиной 125 м составляет 6,6–7,0 МДж, а в печах длиной 170–185 м – 5,8 МДж. На 1 т клинкера это дает экономию примерно 30–40 кг условного топлива.

Все последующие технологические операции при получении цемента полностью идентичны для всех способов производства.

3.4.4. ОХЛАЖДЕНИЕ КЛИНКЕРА, ПОЛУЧЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

При выходе из вращающейся печи клинкер имеет температуру около 1000°С. Перед подачей в цементную мельницу его необходимо охладить как минимум до 50–60°С, в противном случае производительность помольного агрегата резко снизится и возрастет расход электроэнергии. С другой стороны, целесообразно использовать теплоту горячего материала. Это достигается охлаждением клинкера в специальных устройствах – холодильниках, через которые продувается холодный воздух. В результате воздух нагревается и поступает в печь, где используется для горения топлива.

Режим охлаждения существенным образом влияет на дальнейший технологический процесс получения цемента и на качество готового продукта. Скорость охлаждения клинкера во многом определяет его структуру, минералогический состав, состав и количество стеклофазы, а также влияет на его размолоспособность. Быстрое охлаждение клинкера способствует фиксации в стекловидном состоянии клинкерного расплава и возникновению преимущественно дефектной мелкокристаллической структуры основных клинкерных минералов. Поэтому быстроохлажденный клинкер легче и тоньше размалывается, что обеспечивает повышение качества цемента.

Для охлаждения клинкера используют барабанные, рекуператорные и колосниковые холодильники.

Барабанный холодильник (рис. 3.18) – вращающийся стальной барабан длиной 15–30 м и диаметром 2,5–3 м, который устанавливается под печью под углом 4–6° к горизонту и наклонен в сторону, противоположную наклону печного барабана. Часть холодильника, прилегающая к печи (горячий конец), футеруется шамотным огнеупором, а в остальной части смонтированы швеллеры для пересыпания клинкера. Горячий материал ссыпается из печи в холодильник и при вращении барабана постепенно перемещается к выгрузочному нижнему холодному концу, охлаждаясь поступающим навстречу воздухом, который нагревается при этом до 200–350°С, и подается в печь. Материал по выходе из холодильника имеет температуру 200–400°С. Тепловой КПД барабанного холодильника не превышает 50%.

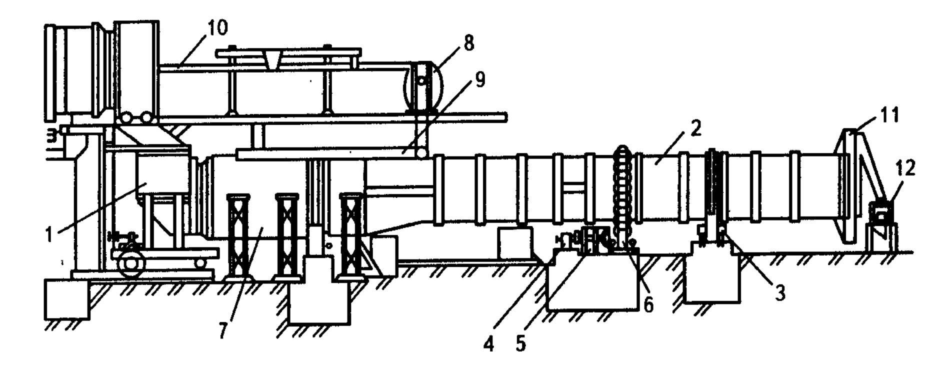


Рис. 3.18. Барабанный холодильник: 1 – течка для клинкера; 2 – корпус холодильника; 3 – роликовые опоры; 4 – электродвигатель; 5 – редуктор; 6 – зубчатая передача; 7 – металлическая рубашка; 8 – вентилятор; 9 – трубопровод для подачи подогретого воздуха в печь; 10 – горелка; 11 – подъемное устройство для клинкера; 12 – транспортер

Такими холодильниками оснащали старые печи мощностью не более 1000 т/сут. Однако в последние годы значимость барабанных холодильников существенно изменилась. Увеличение их размеров (они могут быть больше размеров печей) и оснащение внутрибарабанными теплообменными устройствами позволяет эффективно использовать в комплексе с печами производительностью 3000 т/сут и более.

Рекуператорные или планетарные холодильники (рис. 3.19) состоят из нескольких барабанов-рекуператоров (6–8 штук), расположенных симметрично по окружности горячего конца печи и

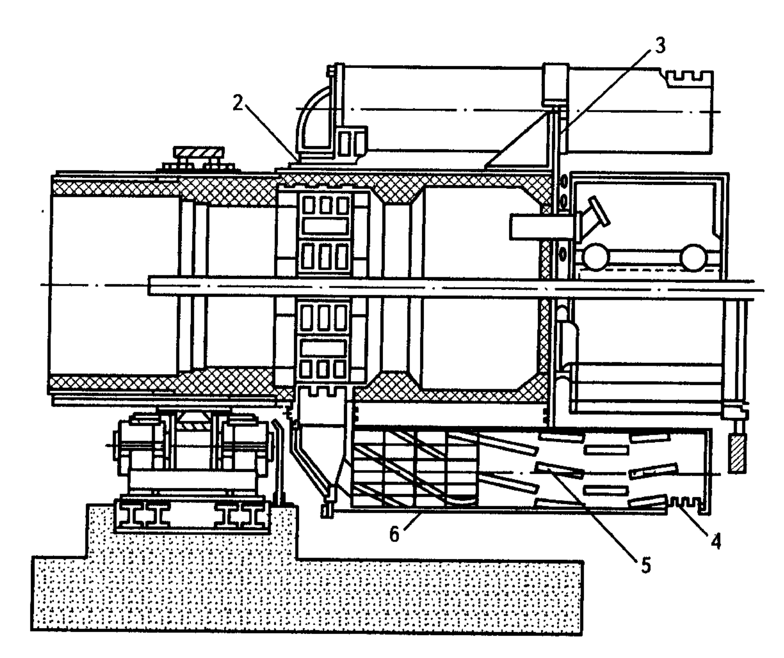


Рис. 3.19. Рекуператорный холодильник: 1 – решетка; 2 – патрубок; 3 – бронированные плиты с направляющими лопастями; 4 – выхлопная решетка; 5 – пересыпные лопасти; 6 – корпус рекуператора

соединенных с внутренней частью печи лейками, через которые горячий клинкер загружается в рекуператоры. Рекуператоры для улучшения теплообмена снабжены пересыпными полками, лопастями или цепями. Воздух засасывается в рекуператоры, проходит через них, охлаждая клинкер, а сам, подогретым, поступает в печь. Разделение материала в планетарном холодильнике на несколько отдельных потоков приводит к увеличению поверхности теплообмена, что повышает тепловой КПД агрегата до 65–70% и позволяет снизить температуру клинкера до 150°С.

Современные мощные вращающиеся печи оснащают колосниковыми холодильниками (рис. 3.20), в которых слой клинкера перемещается на колосниковой решетке и охлаждается воздухом, подаваемым под решетку под давлением 2,5–10 кПа. Только такое острое дутье при больших объемах просасываемого воздуха позволяет обеспечить желаемый режим охлаждения больших масс клинкера. Колосниковая решетка представляет собой чередующиеся ряды подвижных и неподвижных колосников, имеющие ступенчатый профиль. Перемещение клинкера по решетке в сторону разгрузочного конца происходит в результате возвратно-поступательного движения подвижных колосников. Колосниковый

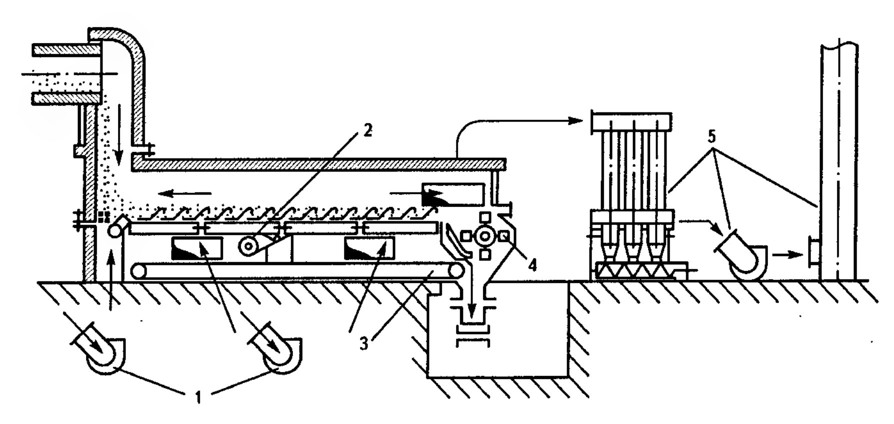


Рис. 3.20. Колосниковый холодильник:
1 – вентиляторы для подачи охлаждающего воздуха; 2 – привод;
3 – транспортер; 4 – дробилка; 5 – система пылеулавливания

холодильник – наиболее эффективный агрегат с точки зрения теплового КПД (90–95%). В нем клинкер охлаждается до 50–60°С.

В зависимости от типа холодильника температура клинкера по выходе из него колеблется от 50 до 150°С. Горячий клинкер до полного остывания выдерживают на складах обычного или силосного типа, и эта операция называется «магазинирование». Свежеобожженный клинкер может содержать некоторое количество свободного оксида кальция, вызывающего при твердении неравномерность изменения объема изделий из такого цемента. Свободная известь при вылеживании клинкера частично или полностью загашивается за счет влаги воздуха, что предотвращает ее гашение в затвердевшем камне. Кроме того, возможны также процессы кристаллизации клинкерного стекла и нежелательный переход β-C_2S в γ–модификацию. За счет этих превращений клинкер становится более рыхлым и повышается его размолоспособность.

Цемент получают совместным помолом в шаровой мельнице клинкера, гипса (2–5%) и иногда – активных минеральных добавок. Используемые компоненты требуют предварительной подготовки – дробления, а иногда и сушки (эта операция применяется к активным минеральным добавкам). Гипс дробят в обязательном порядке, клинкер также желательно дробить в конусных, ударно-отражательных или валковых дробилках для повышения эффективности работы цементной мельницы. Принципиально процесс помола клинкера не отличается от сухого помола сырьевых материалов и осуществляется в основном в многокамерных шаровых мельницах, работающих по открытому или замкнутому циклам, но их производительность ниже, чем у сырьевых мельниц. Более качественный продукт получается при помоле в замкнутом цикле при использовании центробежных сепараторов.

Для повышения производительности цементных мельниц и снижения энергозатрат необходима интенсивная аспирация помольного оборудования. Просасываемый воздух, с одной стороны, охлаждает материал, а, с другой, – захватывает и выносит наиболее тонкодисперсные частицы, что в целом повышает производительность мельниц на 2–6%.

При помоле цемента тонкоизмельченный материал может налипать на стенки мельницы и мелющие тела, что снижает производительность мельницы. Во избежание этого особенно эффективным является применение специальных добавок – интенсификаторов помола. К ним относятся различные классы органических соединений – спирты, фенолы, этаноламины и т.д. В отечественной промышленности наибольшее распространение получил способ интенсификации тонкого измельчения путем впрыскивания в первую камеру шаровой трубной мельницы 0,03–0,04% триэтаноламина и сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ).

Из мельницы цемент транспортируется либо пневмотранспортом, либо шнеками (при горизонтальном перемещении) и ковшовыми элеваторами (при вертикальном перемещении) в силосы. Пневматический способ транспортировки наиболее распространен, он проще и надежнее в эксплуатации. При транспортировке на короткие расстояния применяют аэрожелоба, на дальние расстояния и в вертикальном направлении цемент подают по трубам сжатым воздухом.

Силосы обычно представляют собой железобетонные цилиндрические башни диаметром от 8 до 18 м и высотой от 25 до 30 м. С увеличением диаметра силоса снижаются капитальные затраты. Силосы устанавливают на железобетонных плитах или колоннах.

Разгрузка силосов производится пневматическим способом. Для этого коническое днище силоса выкладывается аэроплитками или покрывается прочной пористой тканью типа «бельтинг». Под аэроплитки или ткань по системе воздухопроводов подается обезвоженный воздух под давлением 0,4–0,5 МПа из расчета 0,25 м^3/мин на 1 м^2 аэрируемой поверхности. Воздух, проходя через поры аэроплиток, разделяется на тончайшие струйки, которые разрыхляют цемент и дают ему возможность стекать по уклону к разгрузочным механизмам. Отгружают цемент потребителю навалом или в таре специальными разгрузочными устройствами. При первом способе цемент выгружают из силосов в цементовозы или контейнеры автомобильного, железнодорожного или водного транспорта. При втором способе портландце-

мент механизировано упаковывают в многослойные крафт-мешки, изготовленные из водонепроницаемой бумаги.

Отгрузку цемента ведут на основе «гарантированной марки». Оценку марки цемента проводят по данным 1- и 3-суточной прочности из проб, отбираемых из цементных мельниц ежечасно. Иногда «гарантированную марку» определяют по прочности образцов, пропаренных в течение 4 ч при температуре 95–98°С. Образцы готовят из раствора 1 : 1 и пропаривают по режиму, обеспечивающему прочность, соответствующую 28-суточной прочности. Для отгружаемой партии цемента выдается паспорт, в котором указана «гарантийная марка». При отгрузке цемента отбирают пробы для контрольных испытаний, которые хранят в центральной заводской лаборатории в течение 3-х месяцев.

3.4.5. ТВЕРДЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА, ЕГО СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Портландцемент представляет собой полиминеральную систему, в которой каждый из основных клинкерных минералов вносит свой вклад в формирование прочной структуры цементного камня. При твердении портландцемента происходят сложные физико-химические процессы, являющиеся результатом взаимодействия клинкерных фаз и гипса с водой. Каждый клинкерный минерал вступает в реакцию с водой, образуя с характерной для него скоростью новые гидратные соединения.

Алит гидратируется с образованием гидросиликатов кальция переменного состава $(0{,}8–1{,}5)CaO \cdot SiO_2 \cdot (2{,}5–1{,}0)H_2O$ (по классификации Богга: гидросиликаты кальция серии $CSH(B)$) и гидроксида кальция. Чем меньше концентрация СаО в окружающем водном растворе, тем меньше основность, т.е. мольное отношение CaO/SiO_2, образующегося гидросиликата кальция. Процесс гидратации и гидролиза алита может быть выражен следующей схемой

$$3CaO \cdot SiO_2 + mH_2O \rightarrow xCaO \cdot SiO_2 nH_2O + (3-x)Ca(OH)_2.$$

При обычных температурах твердения и наличии насыщенного или пересыщенного раствора извести в окружающей среде образуется преимущественно двухкальциевый гидросиликат C_2SH_2. При пониженной концентрации $Ca(OH)_2$ двухкальциевый гидросиликат переходит в менее основный (приближающийся к одноосновному) вышеназванный гидросиликат $CSH(B)$.

Основными носителями прочности в затвердевшем цементном камне являются низкоосновные гидросиликаты серии $CSH(B)$, которые составляют 70–80% от общего количества новообразований. Гидросиликаты $CSH(B)$ иногда называют тоберморитоподобными, так как их состав и строение близки к известному природному минералу тоберморту ($C_5S_6H_5$).

Белит гидратируется с образованием тех же гидросиликатов, что и алит, с той лишь разницей, что этот процесс не сопровождается выделением заметных количеств свободного гидроксида кальция. Условно реакция белита с водой может быть записана следующим образом

$$2CaO \cdot SiO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O.$$

Трехкальциевый алюминат гидратируется в условиях обычных температур с образованием неустойчивых гексагональных промежуточных кристаллогидратов состава $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$. Со временем они переходят в устойчивый кубический гидроалюминат кальция состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Гидратация C_3A протекает очень быстро, схватывание теста на его основе происходит в считанные минуты. Чтобы предотвратить явление «ложного схватывания» цемента, которое обусловлено быстрым схватыванием C_3A, в состав цемента вводят гипс, который существенно замедляет гидратацию трехкальциевого алюмината. Это объясняется тем, что в присутствии гипса на поверхности частиц C_3A идет образование крупных игольчатых кристаллов гидросульфоалюмината кальция – эттрингита

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3[CaSO_4 \cdot 2H_2O] + 19H_2O \rightarrow$$
$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O.$$

Кристаллы эттрингита образуют плотную оболочку на зернах C_3S, препятствуя проникновению воды внутрь и замедляя гидратацию. Добавление оптимальных количеств гипса приводит к удлинению сроков схватывания цемента до 3–5 ч.

Четырехкальциевый алюмоферрит гидратируется по уравнению

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + mH_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O.$$

В условиях, когда жидкая фаза твердеющего камня сильно пересыщена известью, одноосновный гидроферрит кальция повышает свою основность и переходит в $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$.

Клинкерные минералы гидратируются с различной скоростью и по-разному влияют на прочность цементного камня. Скорость гидратации убывает в ряду: $C_3A – C_3S – C_4AF – \beta–C_2S$. Скорость растворения цементного порошка и все последующие процессы твердения цемента зависят не только от минералогического состава цемента, но и от тонкости его помола. Чем мельче зерна, тем выше суммарная удельная поверхность материала. Поскольку взаимодействие с водой начинается с поверхности, то тонкий помол интенсифицирует гидратацию вяжущего.

По мере развития гидратационных процессов цементные зерна обрастают «шубой» гидратных новообразований, что затрудняет диффузию воды внутрь частиц и, тем самым, замедляет дальнейшую гидратацию. Это проявляется в постепенном замедлении нарастания прочностных характеристик камня. Даже через 50 лет в цементном камне примерно 30% частиц вяжущего в составе камня остаются непрогидратировавшими.

Превращение цемента в камневидное тело с высокой, прогрессирующей во времени прочностью – сложный многофакторный процесс (рис. 3.21).

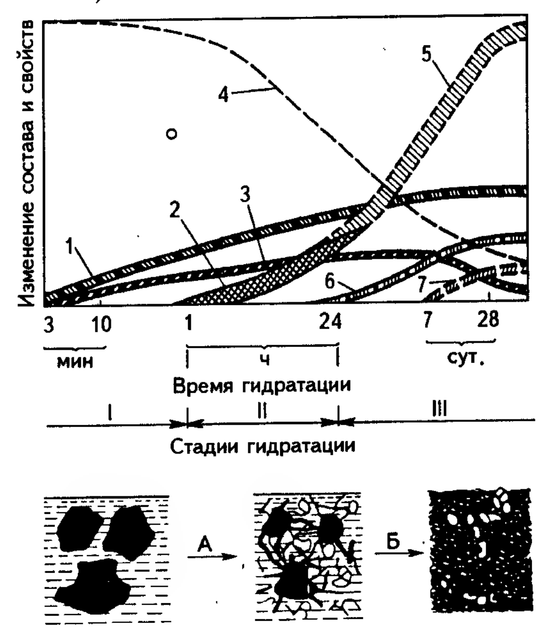


Рис. 3.21. Образование гидратных фаз и формирование структуры при твердении цемента: 1 – гидроксид кальция; 2 – гидросиликаты кальция длинноволокнистые; 3 – эттрингит; 4 – объем пор; 5 – гидросиликаты кальция коротковолокнистые; 6 – гидроалюмоферриты кальция; 7 – моносульфат; I – неустойчивая структура; II – переходная структура; III – стабильная структура; А – формирование структуры (схватывание); Б – уплотнение структуры (твердение)

П.А. Ребиндер и Е.Е. Сегалова разработали теорию твердения цемента с позиций физико-химической механики процессов структурообразования в дисперсных системах. В соответствии с этой теорией вначале происходит растворение термодинамически неустойчивых в воде клинкерных фаз и выделение из пересыщенного раствора стабильных в этих условиях мельчайших кристаллов гидратных соединений. Эти кристаллики являются зародышами новой фазы. Сцепляясь с негидратированными частицами вяжущего вещества, они образуют пространственную сетку – коагуляционную структуру. Прочность этой начальной структуры мала, так как обусловлена слабыми ван-дер-ваальсовыми силами сцепления. Этот этап твердения соответствует периоду схватывания. Основную роль здесь играют крупные игольчатые кристаллы гидросульфоалюмината кальция (эттрингита) и удлиненные волокнистые кристаллы гидросиликатов кальция. Продолжительность этого этапа при твердении в условиях комнатных температур составляет около 1 суток. В его конце завершается образование эттрингита в результате полного связывания содержащегося в цементе гипса.

В период твердения происходит постепенное заполнение пор продуктами гидратации клинкерных минералов и уплотнение первоначально возникшей структуры цементного камня.

Таким образом, сначала формируется каркас кристаллизационной структуры за счет возникновения контактов срастания между отдельными кристаллами, а затем происходит обрастание каркаса, то есть рост составляющих его кристаллов. Прочность структуры определяется прежде всего прочностью контактов срастания между кристаллами гидратных фаз.

В конечном счете, цементный камень представляет собой неоднородную систему – сложный конгломерат кристаллических и коллоидных гидратных образований, непрореагировавших остатков цементных зерен, тонкораспределенных пор, заполненных водой и воздухом. Он напоминает по строению обычный бетон, поэтому иногда его называют микробетоном. Пористость камня составляет до 28% от общего объема, и поэтому он проницаем для жидкостей. Твердое вещество цементного камня обладает очень высокой удельной поверхностью – примерно 220 м^2/г (в расчете на сухое вещество).

Химически цементный камень также неоднороден. Основной его компонент (около 75%) – это высокодисперсные, слабозакристаллизованные, низкоосновные гидросиликаты кальция с частицами коллоидных размеров, поэтому эту фазу называют тобермоританодобным цементным гелем. Основными кристаллическими (неколлоидными) фазами камня являются эттрингит и $Ca(OH)_2$, образующийся при гидратации алита. Количество кристаллической фазы составляет обычно 20–30% от массы сухого цементного геля.

Таким образом, цементный камень представляет собой композиционный материал, в котором роль пластичной матрицы играет гелевидная фаза, а роль жесткой упрочняющей арматуры – от-

носительно крупные кристаллы новообразований и зерна непрореагировавшего цемента. Такая структура определяет особенности и характер разрушения камня, и, следовательно, возможность его использования.

СТРОИТЕЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Портландцемент — это основной вид вяжущих материалов, что обусловлено его ценными строительно-техническими свойствами.

Тонкость помола оценивают двумя показателями: количеством цемента (%—масс.), прошедшего через сито с определенным размером отверстий (метод ситового анализа), и средневзвешенной удельной поверхностью зерен.

Согласно ГОСТу цемент должен иметь такую тонкость помола, чтобы через сито № 008 проходило не менее 85% от массы пробы, или остаток на сите не превышал 15%. Большинство заводских цементов имеют остаток на сите № 008 – 8–12%. Удельная поверхность цементов заводского помола при определении ее методом воздухопроницаемости составляет 2500—3000 $см^2$/г. Увеличение удельной поверхности цемента выше 3000—3500 $см^2$/г связано со значительным снижением производительности мельниц, хотя и приводит к некоторому повышению активности цемента в ранние сроки твердения. Тонкость помола цемента влияет на скорость его схватывания и твердения, а также определяет степень его использования в растворах и бетонах. Слишком тонкий помол может привести даже к снижению прочности, так как он связан с ростом водопотребности цемента, усиленным тепловыделением и развитием усадочных деформаций.

Желателен полидисперсный состав портландцемента, когда в нем присутствуют мелкие (до 40 мкм) и крупные (более 80 мкм) частицы. Это обеспечивает плотную упаковку частиц и более высокую прочность камня. Мелкие частицы интенсивно гидратируются в начальный период твердения, а крупные — способствуют нарастанию прочностных характеристик в более поздние сроки.

Водопотребность портландцемента (минимальное количество воды, вводимое в вяжущее для придания смеси необходимой текучести и подвижности) по сравнению с другими вяжущими веществами невелика. Она зависит от тонкости помола, минералогического состава цемента, количества и вида активных минеральных добавок.

Для полной гидратации минералов портландцемента необходимо около 22% воды от массы цемента. Нормальная густота цементного теста обычно превышает эту величину на 2–4% для бездобавочного цемента и на 5–10% – для цементов с активными минеральными добавками. Количество воды, необходимое для приготовления удобоукладываемой бетонной смеси, обычно составляет более 40% от массы цемента. Столь значительный избыток химически несвязанной воды создает в затвердевшем камне систему пор и капилляров, что приводит к снижению прочности, морозостойкости и т.д. Все технологические приемы, которые снижают водопотребность цемента, приводят к заметному улучшению его качества.

Скорость схватывания. По ГОСТу начало схватывания портландцемента не ранее 45 мин, а конец не позднее 10 ч после затворения водой. Скорость схватывания зависит от целого ряда факторов. Так, повышение температуры ускоряет, а понижение — замедляет схватывание. Схватывание ускоряется также с повышением тонкости помола и уменьшением воды в цементном тесте.

Стандартные сроки схватывания рядового цемента обеспечиваются введением в него оптимального количества гипса. Наряду с гипсом для этих целей можно использовать фосфаты, силикаты, сульфаты и органические соединения. Механизм действия этих замедлителей одинаков — они создают вокруг гидратирующегося зерна защитную оболочку, которая препятствует быстрому взаимодействию минералов вяжущего с водой.

В отдельных случаях необходимо ускорение схватывания цемента, например при аварийных работах или при монолитном строительстве. Для этого вводят добавки—ускорители схватывания, которые интенсифицируют гидратацию в начальные сроки. Наиболее распространенной добавкой этого типа является хлорид кальция, однако он вызывает коррозию арматуры в железобетоне.

Тепловыделение. Гидратация клинкерных минералов – процесс экзотермический. В силу этого при твердении массивных изделий происходит значительный разогрев бетона. При последующем охлаждении наружные слои массива остывают быстрее, чем внутренние, что может привести к возникновению термоупругих напряжений, вызывающих образование трещин.

Термохимические свойства портландцемента определяются в первую очередь его минералогическим составом, а также тонкостью помола, сроками и условиями хранения цемента и т.д. В порядке уменьшения величины тепловыделения клинкерные минералы можно расположить в следующий ряд: C_3A – C_3S – –C_4AF – β–C_2S.

Прочность портландцемента зависит от методики испытаний: состава смеси, ее пластичности, формы и размеров образцов, спо-

соба их изготовления и условий твердения. Метод испытания прочности определен ГОСТом.

Предел прочности при сжатии цементных образцов в возрасте 28 суток называют активностью цемента. Активность портландцемента положена в основу разделения его на марки. Цифровое значение марки характеризует минимальный предел прочности при сжатии половинок образцов-балочек размером $40 \times 40 \times 160$ мм, приготовленных из раствора 1:3 по массе с нормальным вольским песком при водоцементном отношении 0,4 и испытанных через 28 суток после изготовления при условии хранения образцов в воздушно-влажных условиях. При этом предел прочности при изгибе для образцов-балочек цемента М 400, 500, 550 и 600 должен быть через 28 суток не менее, соответственно 5,5; 6,0; 6,2; 6,5 МПа, а прочности при сжатии – не менее 40, 50, 55 и 60 МПа соответственно. Нужно учитывать, что марка нормирована по прочности при сжатии, выраженной в единицах кгс/см^2, а фактически при испытании получают величину, выраженную в системе СИ, т.е. в МПа.

Прочность цементных образцов зависит от минералогии клинкера, тонкости помола цемента, водоцементного отношения, наличия или отсутствия добавок, срока твердения и других факторов. Теоретический предел прочности при сжатии цементного камня составляет 240–340 МПа.

Прочность при растяжении примерно на порядок ниже прочности при сжатии. Это связано с особенностями структуры затвердевшего цементного камня. Так как ее основу составляют переплетенные друг с другом короткие волокна гидросиликатов кальция, то при растягивании отдельные волоконца сравнительно легко «выдергиваются» из переплетенной массы, а собственная прочность волокон на растяжение практически не используется. Более высокие прочностные характеристики при растяжении показывают те цементы, при гидратации которых возникают преимущественно длинноволокнистые кристаллы гидросиликатов кальция, которые создают эффект самоармированной структуры. Этому способствуют такие факторы, которые обеспечивают не слишком высокие скорости гидратационных процессов – использование добавок-замедлителей, невысокая температура среды и т.д.

Применение портландцемента. Портландцемент находит широкое применение в строительной индустрии для зданий и возведения сооружений, эксплуатируемых как в воздушной среде, так и в воздушно-влажных условиях, и под водой. Он используется для бетонных, железобетонных сборных и монолитных конструкций. Допускается применение рядового портландцемента и для бетонов со специальными свойствами, если его характеристики обеспечивают надежную эксплуатацию в заданных условиях. Применяется портландцемент также и для штукатурных и кладочных работ в виде растворов с песком. Часть производимого рядового клинкера идет на изготовление пуццоланового цемента и шлакопортландцемента.

3.4.6. ТЕХНОЛОГИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ

На основе портландцементного клинкера можно выпускать целую серию специальных цементов, обладающих специфическими свойствами. Их производят по традиционной технологической схеме из того же сырья, что и рядовой цемент. Но они имеют некоторые отличительные особенности в минералогическом и химическом составе, технологических параметрах производства. В силу этого такие цементы обладают определенными отличиями в свойствах, а, следовательно, отличаются и по областям применения. К таким цементам относятся быстротвердеющий, сульфатостойкий, пластифицированный, дорожный и гидрофобный портландцементы.

Быстротвердеющий портландцемент (БТЦ) – портландцемент с минеральными добавками, отличающийся интенсивным нарастанием прочности в начальные сроки твердения.

При производстве БТЦ тщательно подготовленная сырьевая смесь должна быть однородна по составу и не содержать вредных примесей. Обжиг ведут на беззольном топливе, после чего производят быстрое охлаждение клинкера. Повышенная прочность цементного камня в ранние сроки достигается подбором минералогического состава клинкера, увеличением дозировки гипса, повышением тонкости помола вяжущего. Желателен клинкер, содержащий не менее 60–70% наиболее активных минералов – алита и трехкальциевого алюмината. При этом содержание C_3S должно быть не менее 50%, а C_3A – около 8%. В БТЦ можно вводить до 10% активных минеральных добавок осадочного происхождения и до 15% – доменных гранулированных шлаков. Гипс, добавляемый к клинкеру при помоле, не только регулирует сроки схватывания цемента, но и заметно повышает его раннюю прочность. Однако содержание SO_3 в БТЦ не должно превышать 4%. БТЦ размалывают более тонко, чем рядовой цемент – до удельной поверхности 3500–4500 см^2/г. Желательно помол производить по замкнутому циклу.

Выпускают две марки БТЦ – 400 и 500. Для этого вида цемента нормируется не только 28-суточная прочность, но и прочност-

ные характеристики через 3 суток с момента затворения. Пределы прочности при сжатии через 3 суток должны быть соответственно не менее 25 и 28 МПа, при изгибе – не менее 4 и 4,5 МПа, а в возрасте 28 суток: при сжатии – 40 и 50 МПа, при изгибе – 5,5 и 6 МПа соответственно.

Сульфатостойкий портландцемент отличается повышенной устойчивостью к агрессивному воздействию сульфатных вод, что обеспечивается пониженным содержанием в клинкере высокоосновных алюминатов кальция (C_3A). Выпускается сульфатостойкий портландцемент без добавок и с минеральными добавками. В последний допускается введение гранулированных доменных или электротермофосфорных шлаков в количестве не более 20% и добавок осадочного происхождения – не более 10%.

Сульфатостойкий портландцемент изготавляют из клинкера нормированного минералогического состава: содержание C_3A не должно превышать 5%, содержание C_3S – не более 50%, а суммарное содержание $C_3A + C_4AF$ – не более 22%. Для сульфатостойкого портландцемента с активными минеральными добавками действуют те же ограничения, за исключением того, что содержание C_3S не нормируется. Необходимо учитывать, что пониженное содержание C_3S и C_3A заметно снижает скорость набора прочности в первые 28 суток твердения. Выпускают сульфатостойкий портландцемент марки 400 и сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками марок 400 и 500.

Сульфатостойкие портландцементы предназначены для изготовления бетонных и железобетонных конструкций, эксплуатация которых сопряжена с действием агрессивных сульфатсодержащих минерализованых вод.

Дорожный портландцемент характеризуется повышенной прочностью при изгибе и ударе, а также малой истираемостью, высокой морозостойкостью и небольшой усадкой. К дорожному портландцементу предъявляются особые требования: марка – не ниже 400, количество C_3A в клинкере – не более 10%, начало схватывания – не ранее 2 ч после затворения. Допускается введение при помоле только гранулированного доменного шлака в количестве не более 15. Дорожный портландцемент предназначен для бетонных покрытий автомобильных дорог.

Пластифицированный портландцемент отличается тем, что растворы и бетоны, приготовленные на его основе, имеют повышенную подвижность и удобоукладываемость. Особенность его изготовления заключается в том, что при помоле обычного портландцементного клинкера в состав дополнительно вводят гидрофильную добавку – сульфитно-дрожжевую бражку (СДБ) в количестве 0,15–0,3% от массы цемента. Частицы СДБ, адсорбируясь на поверхности зерен цемента, создают защитные пленки, устраняющие сцепление гидратирующихся зерен цемента друг с другом. Это дает возможность сократить на 8–10% расход цемента при том же водоцементном отношении бетона, либо снизить водопотребность бетонной смеси при сохранении ее заданной подвижности. Такой цемент целесообразно применять при изготовлении монолитного бетона, при строительстве гидротехнических сооружений, а также дорожных и аэродромных покрытий.

Гидрофобный портландцемент отличается от рядового пониженной гигроскопичностью при хранении и перевозках, а также способностью придавать бетонным смесям повышенную подвижность и удобоукладываемость. Бетоны на таком цементе обладают высокой морозостойкостью.

Его получают введением в рядовой портландцемент при помоле гидрофобизирующей (водоотталкивающей) добавки. В качестве таких добавок применяют асидол-мылонафт, мылонафт, олеиновую кислоту и пр. В зависимости от вида добавки ее вводят в количестве 0,06–0,3% от массы цемента в пересчете на сухое вещество.

Такой цемент не должен впитывать в себя воду в течение 5 мин. Поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на частицах цемента, покрывают их водоотталкивающей пленкой, придавая цементу гидрофобные свойства. При интенсивном перемешивании растворных и бетонных смесей пленки обдираются зернами заполнителя и не препятствуют процессу твердения.

Бетоны и растворы на гидрофобном цементе обладают значительно меньшим водопоглощением и капиллярным подсосом воды, а также пониженной водопроницаемостью. Такой портландцемент применяют в тех случаях, когда требуется длительное хранение цемента или перевозка его на дальние расстояния, а также для наружной штукатурки зданий, изготовления бетонов в дорожном, аэродромном строительстве и для гидротехнических сооружений.

Белый портландцемент отличается от всех остальных видов цементов своим цветом, который близок к белому. Весь технологический процесс производства таких цементов подчинен одной главной задаче – обеспечению высокой степени белизны. Сырьем служат известняки, глины и пески с минимальным содержанием красящих оксидов железа, марганца, титана, хрома и др. В белые цементы можно добавлять минеральные добавки при условии, что они имеют белый цвет. Это может быть обожженный каолин, светлый диатомит, кремнегели и пр.

Во избежание загрязнения, прежде всего оксидом железа, дробление и помол сырья и клинкера производят в дробилках и

мельницах со специальной футеровкой и мелющими телами из фарфора, уралита и т.п. Для предотвращения присадки железосодержащей золы обжиг сырьевой смеси ведут на жидком или газообразном топливе. Поскольку сырьевая смесь содержит минимум железистых соединений, которые являются плавнями, ее обжиг приходится вести при более высокой температуре, чем рядовой клинкер (1600–1650°С).

После выхода из печи клинкер отбеливают двумя способами – либо охлаждением от 1200 до 200°С в условиях восстановительной среды, при которой понижается степень окисления переходных металлов в красящих оксидах, что обеспечивает более высокую степень белизны, либо очень резким охлаждением клинкера водой от 1500 до 500°С, что приводит к фиксации красящих оксидов преимущественно в стеклофазе.

Качество белого цемента характеризуется прежде всего его белизной и оценивается коэффициентом яркости, выражающим отношение (в %) белизны данного цемента к белизне принятого эталона. По степени белизны белые цементы делятся на три сорта: высший, БЦ–1 и БЦ–2 с коэффициентами яркости соответственно 80, 76 и 72. Для сравнения – коэффициенты яркости фарфора составляют 70–90, а рядового портландцемента – 20–40.

Выпускают цементы марок 400 и 500 двух видов – белый портландцемент и белый портландцемент с добавками. Количество белых активных минеральных добавок в таком цементе не должно превышать 20%, а белых инертных – 10%.

Белые портландцементы отличаются от обычных и по срокам схватывания: начало – не ранее 45 мин, а конец – не позднее 12 ч после затворения. Тонкость помола белого цемента характеризуется остатком на сите № 008 – не более 12%.

Цветные портландцементы получают путем тонкого совместного помола белого, а иногда и обычного, клинкера с минеральными или органическими красителями. Для получения желтого цвета в качестве красителя используют охру, красного – железный сурик, черного – пиролюзит (MnO_2), зеленого – оксид хрома. Количество минеральных красящих веществ не должно превышать 10%, а органических пигментов – не более 0,5%. К красителям предъявляется ряд требований – они должны быть устойчивы в щелочной среде цементного камня, а также по отношению к атмосферным условиям и не разлагаться под действием солнечного света. Наиболее качественные цветные цементы получают на основе белых цементов с высоким коэффициентом яркости.

Белый и цветные портландцементы используют для архитектурно-отделочных и декоративных работ в жилищном и гражданском строительстве.

Шлакопортландцемент (ШПЦ) – гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем совместного помола портландцементного клинкера, гипса и гранулированного доменного или электротермофосфорного шлака. Количество шлака в ШПЦ должно быть не менее 21% и не более 60%. Допускается замена части шлака активными минеральными добавками осадочного происхождения, но в количестве не более 10%. Гипс вводят в количестве, необходимом для регулирования сроков схватывания, но содержание SO_3 в ШПЦ не должно превышать 4%.

По химическому составу шлаки достаточно близки к портландцементному клинкеру (%): SiO_2 – 30–39; Al_2O_3 – 5–11; CaO – 40–50; MgO – 2–14; $FeO + Fe_2O_3$ – 0,3–0,9. Состав шлаков оценивают по модулю основности: $M_o=(CaO + MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$. Чем больше модуль основности шлака, тем выше в нем концентрация высокоосновных фаз, которые склонны к гидратационному твердению.

Наряду с кристаллическими фазами в шлаках, которые охлаждались достаточно быстро, присутствует также стеклофаза переменного состава. Поскольку стекло является метастабильной фазой, то его реакционная способность (в том числе и по отношению к воде) выше, чем у равновесных кристаллических фаз. Поэтому гидравлическую активность шлаков повышают путем грануляции, т.е. резким охлаждением шлакового расплава в воздушной или в водной среде. Чем резче охлаждение, тем выше активность шлака.

Чтобы в полной мере проявились скрытые вяжущие свойства гранулированных доменных шлаков, необходимо химически активизировать гидратацию (прежде всего кристаллической составляющей шлаков). Для этого применяют добавки-активизаторы. В ШПЦ используется комбинированное возбуждение за счет щелочной ($Ca(OH)_2$) и сульфатной (гипс) активации.

Технологическая схема производства ШПЦ принципиально не отличается от технологии портландцемента. Следует стремиться к более тонкому помолу, так как это ускоряет твердение и повышает прочность цемента. Увеличение дисперсности для ШПЦ более эффективно, чем для портландцемента.

Процесс твердения ШПЦ более сложен, чем для портландцемента, и может быть разделен на два этапа: первичный – гидратация и твердение клинкерной составляющей и шлаковых минералов; вторичный – химическое взаимодействие продуктов гидратации клинкерной части с частично гидратированными гранулированными шлаками. При гидратации алита выделяется гидроксид кальция, которым быстро насыщается жидкая фаза. Эта щелочная среда ак-

тивирует стеклофазу гранулированного шлака, что приводит к образованию на поверхности шлаковых частиц продуктов гидратации в виде гелеобразных масс, содержащих гидросиликаты и гидроксид алюминия. В дальнейшем эти гелеобразные продукты гидратации на поверхности зерен шлака переходят в кристаллическую форму, обеспечивая рост прочности камня.

ШПЦ выпускают трех марок – 300, 400 и 500. При этом в ШПЦ марки 300 допускается повышение содержания шлака до 80%.

По сравнению с портландцементом ШПЦ характеризуется замедленным нарастанием прочности в ранние сроки твердения. В дальнейшем скорость набора прочности повышается и к 6–12 месяцам эти характеристики приближаются к тем, что присущи портландцементным образцам, а иногда и превышают их. Наиболее высокие прочностные показатели у ШПЦ, приготовленных на основе клинкеров с повышенным содержанием алита и трехкальциевого алюмината. Увеличение содержания шлака в ШПЦ снижает его активность, а повышение удельной поверхности интенсифицирует твердение и при прочих равных условиях повышает марку. Через год твердения в нормальных температурно-влажностных условиях прочность ШПЦ значительно больше, чем у обычного портландцемента.

Шлакопортландцемент отличается пониженным тепловыделением, большей сульфатостойкостью , удовлетворительной морозостойкостью. Однако в зоне переменного уровня воды и при переменном замораживании и оттаивании, а также увлажнении и высыхании она меньше, чем у портландцемента.

ШПЦ используют при строительстве гидротехнических сооружений в зонах постоянного уровня погружения, при строительстве шахт и портовых сооружений. ШПЦ высоких марок может быть использован при производстве сборных бетонных и железобетонных конструкций с применением тепловлажностной обработки. Не рекомендуется применять шлакопортландцемент для конструкций, подвергающихся попеременному замораживанию и оттаиванию, а также при пониженных температурах.

Пуццолановый портландцемент – твердеющее в воде и во влажных условиях гидравлическое вяжущее, получаемое совместным помолом портландцементного клинкера нормированного минералогического состава, гипса и активных минеральных добавок. Он отличается от портландцемента с активными минеральными добавками тем, что, во-первых, в нем используется не рядовой клинкер, а нормированный по содержанию C_3A (не более 8%) и, во-вторых, количество активной минеральной добавки существенно выше. Количество вводимой добавки зависит от ее активности. Чем выше активность добавки, тем меньше может быть ее содержание в цементе, и тем выше будет его качество.

Активные минеральные добавки – это природные и искусственные минеральные вещества, которые сами по себе вяжущими свойствами не обладают, но, будучи смешанными в тонкомолотом виде с известью, при затворении водой образуют тесто, способное после предварительного твердения на воздухе продолжать твердеть под водой, а при смешивании с портландцементом повышают его водостойкость и антикоррозионные свойства.

Различают природные и техногенные активные минеральные добавки. Природные добавки бывают двух видов – осадочного происхождения и вулканические. Первые образовались при осаждении в водоемах остатков некоторых растений и содержат в основном активный кремнезем (диатомиты, опоки, трепелы). К ним же относятся глиежи – горные породы, образующиеся в результате природного обжига глин при подземных пожарах. Вулканические породы сформировались при извержении вулканов в ранние геологические эпохи и содержат в основном алюмосиликаты. К ним относятся пеплы, пемзы, туфы, трассы.

Минеральная добавка считается активной, если она обеспечивает схватывание теста, приготовленного на основе добавки и гидратной извести, не позднее 7 суток после затворения, и обеспечивает водостойкость образца из того же теста в течение не менее 3 суток после окончания схватывания. Содержание минеральных добавок в пуццолановом портландцементе осадочного происхождения должно составлять 20–30%, а прочих активных добавок – 20–40%.

При совместном помоле компонентов в одной мельнице технологическая схема производства пуццоланового цемента аналогична схеме получения рядового портландцемента. Следует учитывать, что клинкер и добавка обладают различной размолоспособностью. Может возникнуть ситуация, когда клинкер окажется недоизмельченным, что ведет к потере прочности. Поэтому более эффективен (особенно при использовании мягких добавок) двухступенчатый совместный помол, когда на первой стадии измельчают портландцементный клинкер с гипсом до обычной или несколько меньшей удельной поверхности, а затем в мельницу дозируют активную минеральную добавку, и всю смесь домалывают до заданной дисперсности.

При взаимодействии пуццоланового цемента с водой протекают два последовательных процесса: гидратация клинкерных минералов и взаимодействие активного вещества добавки с известью, выделяющейся при этом, и с гидроалюминатами и гидросиликатами. Первичные процессы идут по обычным схемам гидратации,

но несколько быстрее, так как известь непрерывно связывается и уходит из зоны реакции, что ускоряет процесс. Несмотря на это, набор прочности на первом этапе идет медленнее, чем в обычном портландцементе, поскольку в этом вяжущем клинкер «разбавлен» добавкой, а, следовательно, количество продуктов гидратации меньше.

Характер вторичных процессов зависит от химической природы активной минеральной добавки. Если активным веществом добавки является аморфный кремнезем, то вторичные процессы могут быть представлены в виде следующих реакций:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 + nH_2O \rightarrow CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O \, [CSH(B)]$$

$$C_2SH_2 + SiO_2 \rightarrow 2\,[CSH(B)];$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + SiO_2 + nH_2O \rightarrow CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mH_2O.$$

Продукты этих реакций кристаллизуются в порах первоначально возникшей структуры, что заметно повышает плотность камня. Фазовый состав пуццоланового цементного камня отличается от состава портландцементного камня. Во-первых, в нем отсутствует свободная известь, во-вторых, гидросиликаты кальция представлены только их низкоосновными разновидностями (в основном серии $CSH(B)$), а также основность гидроалюминатной составляющей оказывается ниже.

Реакции активных минеральных добавок с известью при нормальных температурах идут медленно, поэтому прочность пуццоланового цемента в раннем возрасте ниже, чем у соответствующего портландцемента. Однако в отдаленные сроки прочностные характеристики пуццоланового вяжущего могут быть даже выше, чем у бездобавочного цемента. Твердение пуццоланового портландцемента можно ускорить, используя более активные добавки (при соответствующем уменьшении их количества) и клинкер с более высоким содержанием C_3S, а также путем более тонкого помола и увеличения дозировки гипса, но не более 3,5% по SO_3.

Выпускают две марки пуццоланового портландцемента — 300 и 400. Водопотребность такого вяжущего, особенно при использовании мягких высокодисперсных добавок, значительно выше, чем у портландцемента, и составляет 28—43%. Поэтому морозостойкость и водостойкость бетонов на пуццолановом портландцементе ниже, чем на портландцементе. При повышенных температурах пуццолановый цемент твердеет весьма интенсивно, а при автоклавной обработке прочность бетонов через 6—8 ч превышает прочность тех же бетонов в 28-суточном возрасте.

Пуццолановый портландцемент отнесен к группе сульфатостойких цементов, так как в его составе отсутствуют фазы, реагирующие с сульфат-ионами — свободная известь и трехкальциевый алюминат. Это вяжущее устойчиво также к действию пресных вод (отсутствие $Ca(OH)_2$). Повышенная коррозионная стойкость в отношении других сред обеспечивается повышенной плотностью и непроницаемостью бетонов и растворов.

Пуццолановый портландцемент предназначен для изготовления подземных и подводных частей сооружений, водопроводных трактов, фундаментов, подвальных помещений, туннелей. Поскольку пуццолановое вяжущее имеет пониженные воздухостойкость и морозостойкость, то его не целесообразно применять для наземных сооружений, твердеющих в воздушных условиях. Не допускается применение его для конструкций и сооружений, работающих в условиях попеременного увлажнения и высыхания, замораживания и оттаивания.

3.5. Производство глиноземистого и расширяющихся цементов

Глиноземистый цемент — быстротвердеющее в воде и на воздухе вяжущее вещество, получаемое путем обжига до спекания или плавления смеси материалов, обогащенных глиноземом и оксидом кальция, и последующего тонкого помола продукта обжига. Вяжущие свойства глиноземистого цемента обеспечиваются преимущественно низкоосновными алюминатами кальция., В отличие от портландцемента глиноземистый цемент не содержит ни гипса, ни активных минеральных добавок. Однако он может содержать до 2% специальных добавок, интенсифицирующих помол, при условии, что они не снижают его строительно-технические свойства.

Химический состав глиноземистого цемента колеблется в пределах: Al_2O_3 — 35—50%, SiO_2 — 5—15%, Fe_2O_3 — 5—15%, CaO — 35—45%. Минералогический состав глиноземистого цемента зависит от состава сырья и технологии производства. Важнейшим минералом этого вяжущего является моноалюминат кальция ($CaO \cdot Al_2O_3$), который обеспечивает при нормальных сроках схватывания быстрое твердение цемента. В глиноземистом цементе могут содержаться и другие алюминаты кальция — $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, а также ферриты, алюмоферриты и силикаты кальция. Силикатная составляющая глиноземистого цемента представлена в основном двухкальциевым силикатом, од-

нако в этом вяжущем он является инертным минералом, поскольку в ранние сроки твердения гидратация C_2S протекает с невысокой скоростью.

Основное сырье для изготовления глиноземистого цемента – бокситы и известняки или известь. Пригодность бокситов для производства глиноземистого цемента оценивают по коэффициенту качества $k = Al_2O_3/SiO_2$. Бокситы считают пригодными, если $k > 5–6$. При способе спекания можно использовать только высококачественные и однородные по составу бокситы, в которых содержание SiO_2 не превышает 8%, а Fe_2O_3 – не более 10%. Технология производства аналогична схеме получения портландцемента. Обжиг ведут осторожно при температурах не выше 1250–1350°С, так как уже при 1400°С появляется значительное количество расплава, что может нарушить нормальную работу печи.

Способ плавления при производстве глиноземистого цемента получил большее распространение, что обусловлено возможностью использования грубомолотой сырьевой смеси на основе сырья с высоким содержанием примесей (в том числе и плавней), так как они при обжиге частично удаляются. Плавление шихты происходит при сравнительно низких температурах (1380–1600°С) и осуществляется в вагранках, доменных печах, электродуговых печах или конверторах. При плавке в электродуговых печах в печь загружают прокаленные известь и бокситы, а также железную руду, металлический лом и кокс. При плавке оксиды железа и кремния, присутствующие в сырье, восстанавливаются и взаимодействуют друг с другом с образованием ферросилиция. В силу того, что плотность расплава ферросилиция составляет 6,5 г/см³, а плотность расплава цемента – 3 г/см³, они естественным образом расслаиваются. Сливая раздельно верхний и нижний слои этих расплавов, получают два продукта – клинкер глиноземистого цемента и ферросилиций, широко используемый в металлургии. Плавка ведется при температурах 1800–2000°С. Охлажденный клинкер направляют на дробление и помол. Плавка в электрических печах позволяет получать глиноземистый цемент высокого качества, но требует повышенного расхода электрической энергии.

При плавлении в доменных печах («русский способ») одновременно получают глиноземистый клинкер и чугун. Сырьевую смесь, состоящую из железистого боксита, известняка, металлического лома и кокса, послойно загружают в печь. В результате доменного процесса из руды получают расплав чугуна, а в виде шлака – глиноземистый клинкер. Температура выпускаемого из домны расплава глиноземистого шлака составляет 1550–1650°С, а чугуна – 1450–1500°С. Расплавленный шлак сливают в изложницы, где он медленно охлаждается и кристаллизуется. При доменной плавке кремнезем восстанавливается не в полной мере, поэтому в этой технологии необходимо использовать малокремнеземистые бокситы и строго контролировать химический состав обжигаемой шихты. Обжиг в доменной печи очень экономичен.

Плавленый клинкер отличается высокой твердостью, поэтому для его измельчения на первом этапе применяют двухстадийное дробление. Тонкий помол клинкера осуществляют в шаровых мельницах. При этом вводят до 2% углесодержащих добавок (угольная мелочь, сажа) для интенсификации помола. Расход электроэнергии на помол плавленых клинкеров примерно в два раза выше, чем клинкеров того же состава, обожженных до спекания. Помол ведут до остатка на сите № 008 не более 10%.

Твердение глиноземистого цемента. При затворении порошка глиноземистого цемента водой образование пластичного теста, его последующее уплотнение и схватывание, протекают так же, как и при смешении портландцемента с водой. Но химическая сторона гидратации и твердения глиноземистого цемента имеет существенные особенности. Однокальциевый алюминат при взаимодействии с водой дает в качестве первичной фазы гидроалюминат кальция состава CAH_{10}, который является нестабильным соединением и в последующем перекристаллизовывается с образованием C_2AH_8 по схеме

$$2[CaO \cdot Al_2O_3] + 20H_2O \rightarrow 2[CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O]$$

$$2[CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O] \rightarrow 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O + 2Al(OH)_3 + 9H_2O.$$

Продукты гидратации выделяются в виде гелеобразных масс. При дальнейшем твердении происходит уплотнение геля двухкальциевого алюмината и кристаллизация дополнительных количеств новообразований, что приводит к интенсивному упрочнению камня. Кроме гидроалюмината кальция состава C_2AH_8, образуется также гидроалюминат C_4AH_{13}. Обе эти фазы являются метастабильными, с течением времени возможно их превращение в стабильную кубическую форму гидроалюмината кальция состава C_3AH_6, что приводит к существенному спаду прочности за счет возникающих внутренних напряжений.

Таким образом, процессы гидратации и твердения глиноземистого цемента имеют следующие отличительные особенности: связывается большое количество воды; выделяются гелеобразные массы гидроалюминатов кальция и $Al(OH)_3$; процесс сопровождается выделением большого количества теплоты (высокоэкзотермичное вяжущее); скорости реакций гидратации и твердения выше, чем у портландцемента (быстротвердеющее вяжущее); ха-

рактер новообразований и, следовательно, свойства цемента в значительной мере зависят от температурных условий твердения, образующийся при твердении камень отличается повышенными плотностью, коррозионной стойкостью, морозостойкостью и меньше подвержен усадке.

Марку глиноземистого цемента определяют по пределу прочности при сжатии образцов, приготовленных из раствора жесткой консистенции состава 1:3, в возрасте 3 суток. Выпускают глиноземистый цемент трех марок: 400, 500 и 600. При этом нормируется не только трехсуточная прочность, но и прочность через 1 сутки твердения, она должна составлять для марок 400, 500 и 600, соответственно, не менее 23, 28 и 33 МПа. Однако схватывается глиноземистый цемент в обычные сроки: начало схватывания наступает не ранее 30 мин, а конец – не позднее 12 ч с момента затворения. С увеличением тонкости помола цемента и повышением температуры затворяющей воды сроки схватывания сокращаются.

Так как при твердении глиноземистого цемента выделяется значительное количество теплоты, то его целесообразно использовать при низких температурах, но исключено его применение в массивном бетоне и в условиях высоких температур (при жарком климате или при пропаривании).

Глиноземистый цемент отличается повышенной водостойкостью и устойчивостью по отношению к действию сульфатных, хлористых, углекислых и других минерализованых вод. Это объясняется повышенными плотностью и водонепроницаемостью бетона на таком вяжущем, а также отсутствием в нем легкорастворимых веществ и защитным действием пленок из гидроксида алюминия, обволакивающих частицы цементного камня. Однако растворы щелочей разрушают цементный камень и бетон на основе глиноземистого цемента.

Несмотря на свое высокое качество, глиноземистый цемент не получил столь широкого распространения, как портландцемент, так как сырьевая база для его производства ограничена, а стоимость в 3–4 раза выше, чем стоимость портландцемента. Глиноземистый цемент целесообразно применять в тех случаях, когда специфические свойства экономически оправдывают его применение вместо портландцемента. Это может быть скоростное строительство, бетонирование при аварийных работах, зимнее бетонирование, строительство сооружений, которые эксплуатируются в условиях воздействия агрессивных сред, а также производство огнеупорных бетонов. Глиноземистый цемент является основой для производства расширяющихся цементов.

РАСШИРЯЮЩИЕСЯ ЦЕМЕНТЫ

Усадка цементного камня при высыхании вызывает растягивающие напряжения, которые при недостаточной прочности камня на растяжение могут вызвать появление трещин. Плотная заливка стыков и примыкающих частей сооружений может быть осуществлена лишь на основе цементов, объем пластичной массы которых после затвердевания не меняется или несколько увеличивается. Цементы, на основе которых растворы дают приращение объема, называются расширяющимися цементами.

Все расширяющиеся цементы состоят из основного вяжущего вещества и расширяющейся добавки, в которую могут входить несколько компонентов. При твердении таких цементов вследствие взаимодействия компонентов расширяющейся добавки между собой или в результате взаимодействия их с основным вяжущим происходит расширение. Оно на определенной стадии заканчивается или приостанавливается, так как начинает превалировать процесс твердения основного вяжущего, что ведет к стабилизации полученной на первой стадии расширенной структуры.

Чаще используются составы расширяющихся цементов, увеличение объема которых обусловлено образованием гидросульфоалюмината кальция. При этом регулируют процесс его возникновения таким образом, чтобы образование гидросульфоалюмината кальция и расширение происходило в еще достаточно пластичном тесте в начальный период твердения.

Наиболее широкое применение получили водонепроницаемый расширяющийся цемент и напрягающий цемент.

Водонепроницаемый расширяющийся цемент — быстросхватывающееся и быстротвердеющее вяжущее вещество, получаемое путем тщательного смешения глиноземистого цемента (70%) и расширяющейся добавки, состоящей из полуводного гипса (20%) и высокоосновного гидроалюмината кальция (10%). Перемешивают вяжущее в шаровой мельнице в течение 20—30 мин. Водонепроницаемый расширяющийся цемент начинает схватываться не ранее 4 мин, а заканчивает – не позднее 10 мин после затворения. Схватывание можно замедлить введением добавок буры или СДБ. Через сутки образцы должны быть водонепроницаемыми при давлении воды 0,6 МПа. Образцы такого вяжущего через 12 ч твердения должны иметь предел прочности при сжатии не менее 7,5 МПа, через 3 сут. — не менее 30 МПа и через 28 сут. — не менее 50 МПа. Относительное линейное расширение этого цемента при погружении в воду образцов цементного теста в возрасте 1 суток должно быть в пределах 0,2—1%.

Применяют такой цемент для заделки швов, гидроизоляции труб, тоннелей, шахт, заделки трещин в железобетонных сооружениях.

Напрягающий цемент – быстросхватывающееся и быстротвердеющее вяжущее вещество, получаемое путем тонкого измельчения смеси, состоящей из 65–70% портландцемента, 16–20% высокоглиноземистого шлака и 14–16% гипса.

Относительное линейное расширение такого вяжущего составляет 3–4%. Процесс расширения интенсифицируется при пропаривании изделий в интервале температур 60–100°С в течение 5–6 ч. Начало схватывания напрягающего цемента наблюдается через 2–8 мин, а конец – через 6–15 мин после затворения. Прочность образцов, твердеющих в воде, в возрасте 1 сут. достигает 20–30 МПа. При 28-суточной выдержке в воде при комнатной температуре прочность образцов из напрягающего цемента достигает не менее 85 МПа. Затвердевшие образцы обладают полной водонепроницаемостью при давлении воды до 2,1 МПа.

В процессе расширения напрягающий цемент придает арматуре независимо от ее расположения в конструкции предварительное натяжение. Это используют для получения предварительно напряженных бетонных конструкций без применения механических или термических способов натяжения. Напрягающий цемент успешно применяют для изготовления напорных железобетонных труб, резервуаров для воды, оболочек покрытий, при строительстве спортивных сооружений (трибун, покрытий стадионов, плавательных бассейнов), для строительства дорог и аэродромов.

4. ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Строительные растворы, бетон и железобетон – как композиционные материалы

Вяжущие вещества – лишь полуфабрикаты, а конечными продуктами являются строительные растворы, бетоны и железобетоны, получаемые на их основе. Все они – типичные композиционные материалы, в которых собственно цементная (вяжущая) составляющая играет роль пластичной матрицы,а армирующими компонентами, формирующими каркас композита, являются заполнители.

Растворные и бетонные смеси – это удобоукладываемые пластичные массы, состоящие из цемента, заполнителя (либо только мелкого, либо крупного и мелкого) и воды. Мелким заполнителем является песок – природный зернистый материал с крупностью частиц от 0,05 до 5 мм. В качестве крупного заполнителя используют щебень или гравий. Щебень – материал, получаемый в результате дробления твердых горных пород на куски размером 5–70 мм. Гравий – рыхлый материал, образующийся в результате естественного разрушения (выветривания) горных пород в виде окатанных зерен размером 5–70 мм. Содержание глинистых и илистых примесей не должно превышать в гравии 1–2%, в щебне – 1–3%. Большое значение для бетонов имеет форма зерен крупного заполнителя. Для зерен щебня наиболее желательна форма, которая приближается к кубической, а зерен гравия – к яйцевидной или шарообразной.

СТРОИТЕЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Строительный раствор – искусственный камневидный материал, получаемый в результате отвердевания рационально подобранной смеси вяжущего вещества, мелкого заполнителя и воды.

Главная особенность применения строительных растворов – укладка их тонкими слоями чаще всего на пористые основания без интенсивного механического уплотнения. Это предъявляет особые требования к свойствам раствора, который должен обладать не только высокой подвижностью, но и не терять ее быстро из-за отсоса части воды пористым основанием.

Технология приготовления растворов сводится к дозированию компонентов и их тщательному перемешиванию. Готовят строительные растворы в смесителях принудительного действия непрерывного или периодического типа. Обычно в качестве вяжущего используют смеси цемента и извести, цемента и глины и т.д. Соотношение между количеством вяжущего и количеством мелкого заполнителя (песка) колеблется в пределах от 1:3 до 1:6.

Качество свежеприготовленной растворной смеси определяется в первую очередь ее удобоукладываемостью, т.е. способностью раствора укладываться на основании тонким однородным слоем. Удобоукладываемый (мягкий) раствор хорошо заполняет все неровности основания и равномерно сцепляется со всей его поверхностью. Раствор получается качественным, если все пустоты между зернами песка заполнены тестом, состоящим из вяжущего и воды, причем поверхность песчинок должна быть равномерно покрыта тонким слоем теста. В этом случае обеспечивается непрерывность матрицы в композите.

Важнейшими свойствами растворов в затвердевшем состоянии являются: способность приобретать требуемую прочность при сжатии (марку раствора) к заданному сроку твердения; морозостойкость; хорошее сцепление раствора с основанием; малая величина и равномерность распределения деформаций затвердевшего раствора под действием нагрузки или при изменении влажности среды.

Марку раствора определяют по прочности при сжатии (кгс/см^2) в 28-суточном возрасте. Растворы делят на марки: 4, 10, 25, 50, 75, 100,150, 200 и 300.

По назначению основные виды строительных растворов делят на:

- кладочные – для каменных кладок, монтажа крупнопанельных стен и других конструкций зданий и сооружений;
- отделочные – для обычных и декоративных штукатурок;
- специальные – гидроизоляционные, тампонажные, инъекционные, жароупорные, кислотоупорные и т.д.

БЕТОН

Бетон – искусственный каменный материал, получаемый в результате твердения рационально подобранной, хорошо перемешенной и уплотненной бетонной смеси, состоящей из вяжущего вещества, воды и заполнителей (крупного и мелкого).

Заполнитель составляет основную часть (75–85%) массы бетонов. Он улучшает технические свойства бетона, воспринимает усадочные напряжения, уменьшая в несколько раз усадку бетона по сравнению с усадкой цементного камня. Жесткий скелет из заполнителя увеличивает прочность и модуль деформации бетона, уменьшает его ползучесть.

По назначению бетоны подразделяют на:

- *конструкционные* – для бетонных и железобетонных несущих конструкций (фундаменты, колонны, перекрытия и др.);
- *гидротехнические* – для возведения плотин, шлюзов и др.;
- *бетон для ограждающих конструкций* – для возведения стен зданий и сооружений;
- *дорожный* – для дорожных и аэродромных покрытий;
- *специальные* – жаростойкие, кислотостойкие, для радиационной защиты.

Изготовление бетонных изделий включает следующие технологические операции: приготовление бетонной смеси (дозирование компонентов и их перемешивание), формование изделий (укладка бетонной смеси и уплотнение), твердение и контроль качества изделий.

Приготовление бетонных смесей осуществляют в смесителях гравитационного или принудительного действия. Основной задачей этой операции является получение однородной смеси, в которой каждое зерно заполнителя покрыто пленкой цементного теста. Бетонная смесь должна быть удобоукладываемой, то есть легко и равномерно распределяться в форме, заполняя собой все ее пустоты. Удобоукладываемость определяется прежде всего количеством воды. В зависимости от количества воды различают бетонные смеси жесткие (сыпучие) и подвижные.

Формование преследует цель получения изделий заданной формы и размеров при требуемой плотности. Эта операция состоит из нескольких стадий: сборка и смазка форм, укладка арматуры (необязательная операция), укладка бетонной смеси, уплотнение бетонной смеси, отделка лицевой поверхности. После затвердевания изделия производят распалубку. Используют различные варианты уплотнения бетонной смеси: вибрация, прессование, прокат, трамбование, центрифугирование. Чем жестче бетонная смесь, тем более интенсивно должно быть ее уплотнение. Наиболее распространен при уплотнении способ вибрации.

Твердение бетона. В результате твердения изделия приобретают прочность, обеспечивающую возможность расформовывания

и транспортировки на строительную площадку. Технологическая прочность составляет примерно 70–80% от конечной прочности. Отформованные бетонные изделия могут твердеть в естественных условиях, на что требуется достаточно много времени. Твердение при пропаривании отформованных изделий при атмосферном давлении и температуре ~90°С существенно сокращает сроки твердения, однако это более энергоемкая операция.

При пропаривании общий характер гидратации клинкерных минералов не меняется, но повышение температуры заметно ускоряет реакции. Кроме того, в этих условиях достигаются большие пересыщения в жидкой фазе твердеющего цементного камня, что приводит к образованию большего количества зародышей новых гидратных фаз в единице объема. Конечные размеры кристалликов новообразований меньше и соответственно меньше прочность контактов срастания, чем при твердении в условиях нормальных температур. В результате пропаренный цементный камень не добирает 10–15% своей прочности по сравнению с цементом такого же состава, но твердевшим при комнатной температуре.

Контроль качества. Осуществляют визуальный контроль (наличие или отсутствие трещин, вспучивания, коробления панелей, качество поверхностей), а также контроль с помощью неразрушающих методов испытания.

Свойства полученных бетонов определяется их составом и качеством вяжущего. Наиболее массовый вид бетонов – *плотные бетоны*, получаемые на основе портландцемента, кварцевого или полевошпатового песка и прочного гравия или щебня из природных горных пород (гранита, диабаза и др.).

Прочность бетона зависит от активности цемента, водоцементного отношения, качества и гранулометрического состава заполнителей, возраста бетона, степени уплотнения бетонной смеси и условий ее твердения. Теоретическая прочность бетонов составляет до 200 МПа, а фактическая – достигает 40–50 МПа. Предел прочности при растяжении примерно в 8–15 раз меньше, чем предел прочности при сжатии. Основным назначением таких бетонов являются несущие конструкции, фундаменты, балки, колонны и пр.

Для ограждающих конструкций применяют *легкие бетоны*, которые должны обладать теплозащитными свойствами. Их изготовляют с использованием легких пористых заполнителей: природных (пемза и др.), техногенных (шлаки) и искусственных (керамзит). Легкие бетоны по сравнению с тяжелыми имеют более низкий коэффициент теплопроводности, их плотность ниже, но и прочность также меньше – 7,5–30 МПа.

Для теплоизоляции используют *ячеистые бетоны*, имеющие воздушные поры, равномерно распределенные в цементно-песчаном или известково-песчаном тесте. Пористая структура создается за счет введения газообразователей. Для таких бетонов плотность составляет 600–1000 кг/м^3 при прочности на сжатие 2,5–15 МПа.

ЖЕЛЕЗОБЕТОН

Бетон – ярко выраженный анизотропный материал с высокой прочностью при сжатии и значительно меньшей прочностью при растяжении. Чтобы восполнить этот недостаток и предотвратить разрушение бетонных конструкций, в них вводят стальную арматуру с высоким сопротивлением растягивающим усилиям. Так получают железобетон – строительный материал, в котором бетон и стальная арматура, соединенные взаимным сцеплением, работают под нагрузкой совместно. В современном строительстве железобетон – основной строительный материал. Технологическая схема производства железобетона приведена на рис.4.1.

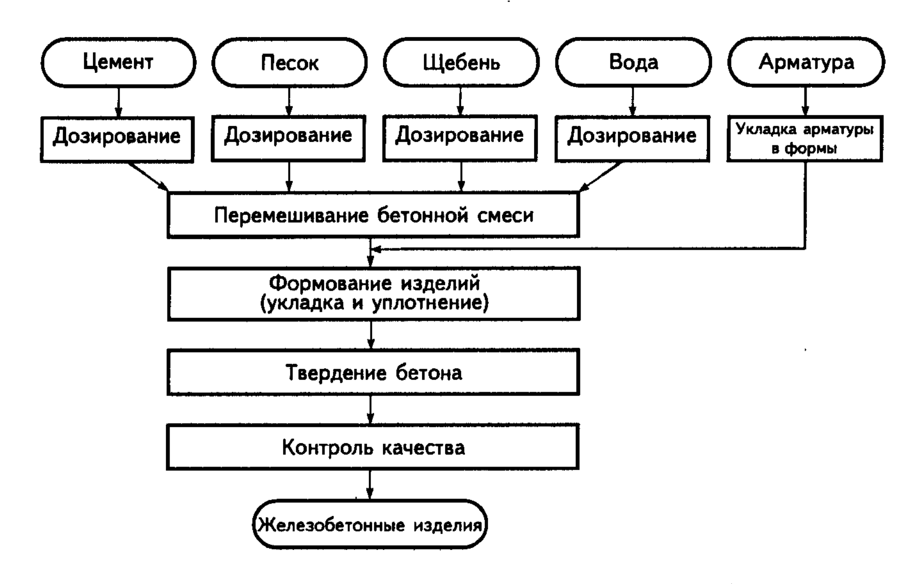


Рис. 4.1. Технологическая схема производства железобетона

Для армирования бетонов в основном применяют арматуру из углеродистых и низколегированных сталей. Железобетон также является композиционным материалом, но в нем роль матрицы играет уже сам бетон, а не цементный камень. При изгибе строительных конструкций на различных участках возникают растягивающие и сжимающие напряжения. Сталь воспринимает первые

из них, а бетон – вторые. Благодаря этому железобетонное изделие успешно противостоит изгибающим нагрузкам.

В зависимости от способа армирования различают железобетонные изделия с обычной и с предварительно напряженной арматурой. При обычном армировании увеличение прочности достигается укладкой в бетон стальных стержней, сеток или каркасов. Однако при изгибе такой способ армирования не предохраняет от образования трещин в растянутой зоне бетона. Чтобы предельная деформация наступала в бетоне и стали одновременно, нужно соединить бетон с частично растянутой арматурой. Это достигается предварительным ее напряжением. Цель такого напряжения арматуры – создание в бетоне предварительного обжатия, превышающего напряжения растяжения, которые возникают при эксплуатации.

При нагрузке предварительно напряженного изделия растягивающей или изгибающей силой арматура будет продолжать упруго растягиваться и воспринимать усилия. При этом напряжения сжатия в бетоне начнут уменьшаться, достигнут нулевого значения. Только близко к пределу разрушения конструкции возникают растягивающие усилия, причем значительно меньшие, чем в бетоне, армированном без предварительного напряжения. Тем самым образование трещин происходит значительно позже, а величина их меньше.

Различают два вида предварительного напряжения: до затвердения бетона и после приобретения бетоном определенной прочности. Последний способ применяется значительно реже вследствие более высокой трудоемкости. При натяжении арматуры до бетонирования арматура после укладки в форму растягивается тем или иным способом, закрепляется в растянутом состоянии и после заполнения формы бетонной смесью и ее затвердевания освобождается от натяжения. При этом арматура сокращается и увлекает сцепившийся с нею бетон, обжимая железобетонный элемент в целом. Если же натяжение арматуры производится после отвердевания бетона, то в формуемом изделии оставляют полые каналы, в которые после твердения бетона закладывают арматуру, натягивают и закрепляют ее концы анкерными устройствами. Затем канал заполняют раствором на специальном цементе, который после затвердевания сцепляется как с арматурой, так и с бетоном, обеспечивая монолитность конструкции и ее обжатие после освобождения концов арматуры. В первом случае напряжение арматуры осуществляют механическим или электротермическим способами, а во втором – химическим, например, применяя напрягающий цемент.

4.2 Производство изделий на основе гипсовых растворов и бетонов

Изделия на основе гипсовых вяжущих могут изготовляться из гипсового теста, растворов и бетонов. Гипсовое тесто – текучая смесь гипса, воды и заполнителя. В гипсовый раствор дополнительно вводят песок и другие мелкие заполнители. Гипсобетонные смеси содержат крупные органические или минеральные заполнители. Гипсобетонную смесь после формования и твердения называют гипсобетоном. Введение заполнителей в гипсовое тесто повышает его пластичность, снижает усадку, уменьшает расход вяжущего.

Поскольку гипсовый камень хрупок, его упрочняют армирующими волокнистыми материалами, вводимыми в состав формовочной массы. В гипсовой сухой штукатурке роль арматуры выполняет внешняя картонная оболочка, в прокатных гипсобетонных панелях – деревянные рейки. Арматурой могут также служить органические волокна или стекловолокно.

При приготовлении гипсобетонных смесей необходимо строго соблюдать технологический режим. Короткие сроки схватывания большинства гипсовых вяжущих обуславливают их налипание на стенках и лопастях смесителя, что влечет за собой быстрое его «зарастание». Всякое механическое воздействие на гипсовую массу допустимо только в первый период после затворения до начала схватывания. Перемешивание массы после начала схватывания нарушает связи между срастающимися кристаллами и резко снижает прочность изделий.

На небольших гипсосмесительных установках применяют смесители периодического действия. При этом в гипсовые смеси вводят замедлители схватывания. Объем замеса должен строго соответствовать объему формы. Загрузку смесительного барабана осуществляют сразу после выгрузки предыдущего замеса, для чего заливают половину воды с замедлителем, а потом подают твердые компоненты и остальную воду.

В отдельных случаях, например, при формовании плит на карусельной машине, конец схватывания гипса должен наступать не позднее 5–6 мин после затворения. Для этого в состав массы вводят ускорители схватывания в виде двуводного гипса (2–3%–масс.), а воду затворения подогревают до температуры 40–50°С. Целесообразно использовать гипсобетоносмесители непрерывного действия, откуда смесь непрерывным потоком поступает непосредственно в формы. Иногда применяют двухступенчатое смеши-

вание материалов. Первое (сухое) смешивание осуществляют в приемном лотке, второе (с водой) — в гипсобетоносмесителе непрерывного действия.

Гипсовые изделия формуют способами литья, вибрирования и прессования. Выбор способа формования зависит от вида изделий. Наибольшее распространение получило литье.

Гипсобетон при твердении не требует создания влажной среды. Напротив, его прочность повышается при высушивании. Таким образом, кроме первой стадии твердения гипса, в период, когда прочность изделия обусловлена сплетением хаотично расположенных кристаллов дигидрата, существует вторая стадия — упрочнение структуры в процессе сушки, которая ускоряет достижение максимальной прочности изделий и сокращает сроки их изготовления.

Сушат гипсовые и гипсобетонные изделия обычно в туннельных сушилках длиной до 40 м. Сушильным агентом служат дымовые газы, образующиеся при сжигании топлива в специальных подтопках, либо горячий воздух нагреваемый в калориферах. Температура теплоносителя на входе в сушилку — 110—120°С, на выходе — 50—55°С. Длительность сушки зависит от вида изделий и у гипсовых плит достигает 18—24 ч.

Сушку можно ускорить за счет применения высокотемпературного теплоносителя с повышенной влажностью. Так, при сушке гипсобетонных панелей при влагосодержании 45—50 г/кг воздуха можно начальную температуру теплоносителя повысить до 215—235°С. В результате длительность сушки сокращается до 8—9 ч без ущерба для качества изделий.

Короткие сроки схватывания гипсовых вяжущих позволяют организовать производство гипсовых изделий по конвейерной технологии. Наиболее широкое применение в строительстве получили гипсовая сухая штукатурка, а также перегородочные плиты, блоки, панели.

Гипсокартонные листы — отделочный материал, состоящий из затвердевшего гипсового сердечника, прочно соединенного с картонной оболочкой, покрывающей все плоскости листов и их грани, кроме торцевых. Технологический процесс их производства включает приготовление формовочной массы, подготовку картона, формование непрерывной ленты штукатурки, разрезание ее на отдельные листы после твердения гипса, сушку листов в многоярусных туннельных сушилках (рис.4.2).

Первоначальное сухое перемешивание гипсового вяжущего с добавками производят в шнековом смесителе, откуда порошкообразная смесь направляется в насыщающий конвейер, проходя-

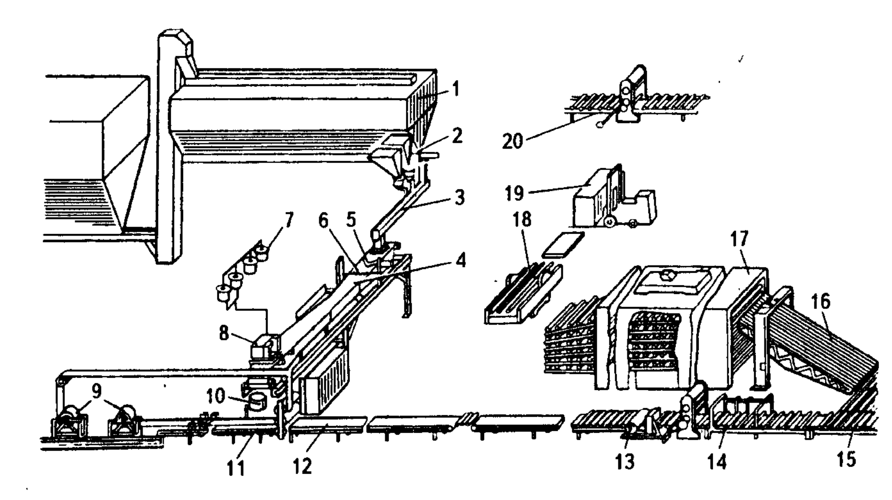


Рис. 4.2. Технологическая схема производства гипсокартонных листов: 1 – бункер гипса; 2 – бункера добавок; 3 – шнековый смеситель; 4 – насыщающий конвейер; 5 – разравнивающая планка; 6 – рифленый валик; 7 – пенозаготовительный узел; 8 – раздатчик пены; 9 – рулоны картона; 10 – гипсобетоносмеситель; 11 – формовочный стол; 12 – конвейер схватывания; 13 – резательный автомат; 14 – рольганг; 15 – передаточный стол; 16 – загрузочный мост; 17 – сушилка; 18 – стол для отбраковки плит; 19 – электропогрузчик; 20 – станок для обрезки брака

щий через ванну с водным раствором сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ). Гипс поглощает воду, необходимую для образования гипсового теста, а СДБ замедляет схватывание, уменьшает водопотребность и повышает прочность отвердевшего гипса. По выходе насыщающего конвейера из ванны на него из пенораздатчика подается пена для повышения пористости штукатурки и улучшения ее теплозащитных свойств.

Гипсовая масса поступает в пропеллерно-скребковый смеситель, где окончательно перемешивается и подается на формующий стол. Туда же поступают две картонные ленты (верхняя и нижняя). По нижней ленте равномерно распределяется гипсовая масса. Кромкозагибочные приспособления загибают края ленты вверх, перекрывая крайние участки гипсовой массы, а затем к этим краям под формующими валиками приклеивается жидким стеклом верхняя картонная лента.

Сформованная гипсокартонная лента поступает на конвейер схватывания, а затем перемещается к отрезному станку. За это время гипсовый сердечник схватывается и связывается с картоном. Затем гипсокартонная лента разрезается на отрезном станке на отдельные листы и подается в тоннельную сушилку, имеющую

шесть ярусов рольганговых конвейеров, по которым листы перемещаются со скоростью 1 м/мин. Теплоносителем служит горячий воздух с температурой на входе 145–155°С, а на выходе – 120–135°С. За 45–80 мин. сушки влажность листов снижается с 34–42 до 2%.

В гипсоволокнистой сухой штукатурке арматурой служит не картонная оболочка, а тонкое растительное волокно (бумажная мукулатура, солома и др.). Технология ее изготовления включает следующие операции: приготовление жидкой волокнистой массы, смешивание ее с гипсом и клеящими добавками, отливку изделий с фильтрацией воды на вакуум-формующей машине, допрессовку листов, их сушку и обрезку. Гипсоволокнистые листы имеют повышенную прочность на изгиб и звукоизоляционную способность, хорошо удерживают гвозди, легко обрабатываются.

Широкое распространение получило производство крупноразмерных перегородочных панелей методом непрерывного проката (рис. 4.3). Перемешивание сырьевых материалов (гипсового вяжущего, песка, опилок) производится в две ступени: сухое – в приемном лотке, транспортирующем сухую смесь, с водой – в гипсобетоносмесителе непрерывного действия. Формуют гипсобетонные панели на прокатном стане. Гипсобетонная масса, равномерно распределенная между резиновыми лентами двух движущихся в одном направлении с одинаковой скоростью конвейеров (нижнего, несущего реечный каркас, и верхнего, уплотняющего и заглаживающего массу), проходит через щель между прокатными валками, которые прессуют массу и придают панели окончательные размеры по толщине. Все операции по формованию изделий –

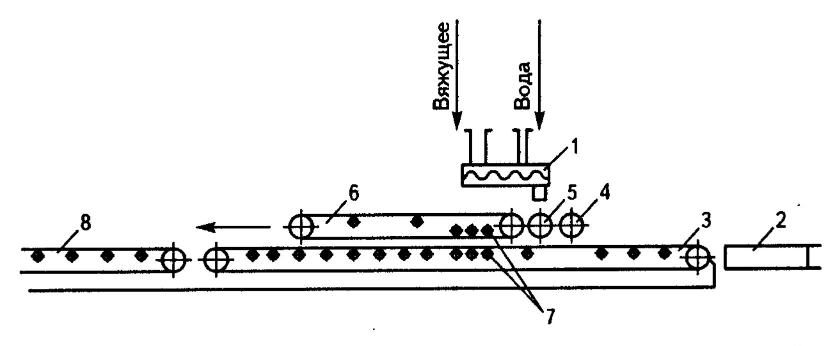


Рис. 4.3. Технологическая схема производства гипсобетонных панелей способом непрерывного проката: 1 – гипсобетоносмеситель; 2 – монтажный конвейер для сборки каркасов; 3 – нижний формующий конвейер; 4 – валки для прижима каркаса; 5 – шнековый распределитель смеси; 6 – верхний формующий конвейер; 7 – нижние и верхние вибрирующие валки; 8 – ускоряющий конвейер

укладка каркасов, заполнение их гипсобетонной массой, прокатка под валками, окончательное схватывание – происходят на ленте конвейера.

В приемной секции реечные деревянные каркасы укладывают вплотную друг к другу и специальные барабаны плотно прижимают их к ленте. Гипсобетонная масса непрерывно поступает из смесителя и равномерно распределяется по ширине ленты. В калибровочной секции происходит формование панелей прокатом и калибровкой между верхним и нижним блоками валков, не соприкасающихся непосредственно с гипсобетонной массой.

При движении отформованной панели между верхней и нижней лентами, а затем на одной нижней ленте стана гипсобетонная смесь схватывается и приобретает прочность до 15–20 МПа. Скорость движения ленты обеспечивает прохождение панели через прокатный стан за 15–20 мин. Затем панели поступают на обгонный рольганг, который разделяет их и поочередно передает на кантователь. Далее панели устанавливают на кассетные вагонетки, направляемые в прямоточные туннельные сушилки с температурой теплоносителя на входе 105–130°С и длительностью сушки 18–24 ч.

Перспективна замена деревянных каркасов на дисперсное армирование гипсобетонной массы стекловолокном, а также формование панелей способом экструзии, что позволяет повысить качество поверхности изделий и обеспечить точность размеров. Экструзионная технология дает также возможность выпускать изделия широкой номенклатуры при высокой производительности.

Специфические свойства гипсовых изделий – огнестойкость, гигиеничность, звукоизолирующая способность, низкие плотность и теплопроводность и другие – позволяют их использовать для различных строительных элементов. Однако при эксплуатации необходимо учитывать и некоторые особенности их свойств. Они имеют пониженную водостойкость и могут использоваться только в помещениях с относительной влажностью воздуха менее 60%. Для повышения влаго- и водостойкости гипсовые изделия покрывают водонепроницаемыми защитными красками, а также добавляют к гипсу молотый доменный гранулированный шлак либо пуццолановый портландцемент. К недостаткам гипсобетонов относят также пониженное сцепление с заполнителем и арматурой и недостаточную сохранность стальной арматуры.

4.3. Производство силикатных бетонов и изделий

Силикатные бетоны – группа бесцементных бетонов автоклавного твердения, получаемых на основе известково-песчаного, известково-зольного и других известково-кремнеземистых вяжущих.

Если при обычной температуре взаимодействием извести и песка можно пренебречь, то при повышенном давлении водяного пара ~ 0,9–1,3 МПа и температуре 175–200°С прочность известково-кремнеземистых смесей интенсивно нарастает. С повышением температуры растворимость $Ca(OH)_2$ уменьшается, а растворимость SiO_2 значительно увеличивается, что создает условия для образования в растворе гидросиликатов кальция. При этом известь является не вяжущим веществом, а одним из двух равноправных компонентов, в результате взаимодействия которых образуется цементирующее вещество – гидросиликаты кальция. При этом прочность камня обеспечивается не только физическим сцеплением гидратных образований с зернами заполнителя, но и химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси – извести и кварцевого песка (см. разд. 3.3).

Свойства силикатного бетона зависят от состава и степени дисперсности известково-кремнеземистого вяжущего, водовяжущего отношения, плотности бетона и способа гашения извести. Содержание извести в силикатной смеси колеблется в пределах 5–18% в зависимости от ее активности, дисперсности и количества молотых кремнеземистых добавок. С увеличением содержания извести плотность и прочность силикатного бетона повышаются, но только до определенного предела. Расход извести уменьшается по мере уплотнения силикатной смеси. Так, в силикатном кирпиче, уплотняемом прессованием, расход извести составляет лишь 5–8% от массы смеси.

Песок обеспечивает получение высокой прочности только при наличии в нем оптимального количества мелких частиц. Практикуется совместный помол извести и песка в шаровых мельницах, что обеспечивает хорошее их перемешивание и измельчение извести абразивными зернами песка. Чем выше дисперсность песка, тем больше должно быть и содержание извести. Соответственно возрастает доля активной смеси и больше образуется гидросиликатов кальция.

Тем не менее, переизмельчение песка нежелательно. Кварц более прочен, чем гидросиликаты, связывающие песчинки, поэтому рост доли новообразований за счет кристаллического кварца

снижает прочность и долговечность формирующегося камня. Цементирующее вещество необходимо в том количестве, которое позволило бы покрыть все частицы немолотого песка тонким слоем гидросиликатного клея, заполнить трещины на поверхности песчинок и промежутки между зернами песка.

Свойства силикатного бетона зависят от многих факторов и прежде всего от водовяжущего отношения. Недостаток воды приводит к неполному гашению извести, а избыток ее снижает прочность бетона. Большое значение имеет вид используемой извести. Свойства силикатного бетона значительно лучше на извести-кипелке, чем пушонке. Это объясняется снижением водопотребности смеси, а также тем, что часть воды затворения расходуется на гидратацию. В результате плотность камня на молотой извести-кипелке повышается на 10–12%, а прочность изделий – на 25–50%.

В зависимости от вида используемой извести выбирают и способ приготовления силикатобетонных смесей – гидратный или кипелочный. При гидратном известь предварительно гасят в пушонку, а при кипелочном в смеси также может содержаться гидратная известь, но часть ее обязательно вводят в виде извести-кипелки. Кипелочный способ позволяет получать бетоны с повышенными плотностью, прочностью, атмосферостойкостью, но он может быть рекомендован только для изделий, изготовляемых из пластичных смесей, где гашение извести способствует уплотнению изделий, не вызывая разрушения камня. На практике по кипелочному способу изготовляют, как правило, силикатный бетон, а по гидратному – силикатный кирпич.

При гидратном способе известь в смеси с песком гасят в гасильных барабанах (барабанная схема) или в силосах (силосная схема). При барабанной схеме песок и тонкомолотую негашеную известь дозируют в гасильный барабан, герметически закрывают его и в течение 3–5 мин перемешивают сухие материалы, а затем подают острый пар под избыточным давлением 0,15–0,2 МПа. В непрерывно вращающемся барабане происходит гашение извести, продолжающееся в течение 40 мин.

При силосной схеме предварительно подготовленный песок и тонкомолотую негашеную известь после дозирования направляют в смеситель, куда подают и воду. Увлажненную известково-песчаную массу загружают в силосы и выдерживают 6–8 ч. За это время известь гасится. Затем массу дополнительно перемешивают в гасильных барабанах и догашивают в смесительных бегунах. Силосная схема проще барабанной, но длительность гашения в силосах почти в 10 раз больше, чем в барабанах.

Для улучшения качества бетона как при гидратном, так и при кипелочном способе часть песка (15–20% общего количества) измельчают до удельной поверхности 200–250 $м^2$/кг. При совместном помоле извести-кипелки с песком нет необходимости в предварительной сушке песка, так как он отдает свою влагу на гашение извести, одновременно высыхая. При гидратной схеме песок перед измельчением в мельнице необходимо предварительно высушить. Для замедления схватывания вяжущего в смесь вводят двуводный гипс либо водный раствор СДБ.

Окончательное перемешивание компонентов силикатобетонных смесей производят главным образом в бетоносмесителях принудительного действия вместимостью 500–1200 л в течение не менее 3–5 мин. Приготовленные смеси сразу используют для укладки, не рекомендуется выдерживать их до уплотнения более 30 мин.

Силикатные бетоны изготовляют преимущественно мелкозернистыми (без крупного заполнителя), что обуславливает повышенную жесткость смесей. Поэтому применяют наиболее интенсивные методы их уплотнения: вибрация с пригрузом, прессование, трамбование. Тепловую обработку силикатных бетонов производят в автоклавах.

На рис. 4.4 показана технологическая схема производства одного из самых распространенных видов силикатных изделий – силикатного кирпича по гидратной схеме, включающая добычу песка и известняка, обжиг извести, размол извести-кипелки в шаровой мельнице, гашение извести, приготовление известково-песчаной смеси, прессование кирпичей, запаривание кирпича-сырца в автоклаве.

Важнейшая операция – прессование кирпича-сырца. От степени уплотнения смеси в значительной мере зависят физико-химические свойства продукта. На работу пресса и качество силикатного кирпича большое влияние оказывает содержание влаги в формуемой смеси. Оптимальная влажность массы – 6–7%. Недостаток влаги снижает ее пластичность, избыток ухудшает прессование. Для получения известково-песчаной смеси оптимальной влажности она после гашения направляется на лопастной смеситель или на бегуны для дополнительного увлажнения и перемешивания, после чего поступает на пресс.

При прессовании смесь уплотняется, однако до определенного предела, пока не проявляются упругие деформации, не исчезающие после снятия давления и нарушающие структуру изделий. При формовании силикатного кирпича оптимальное давление 15–20 МПа. Процесс формования автоматизирован, а на современных заводах роботизирован. Наиболее распространены револьверные прессы,

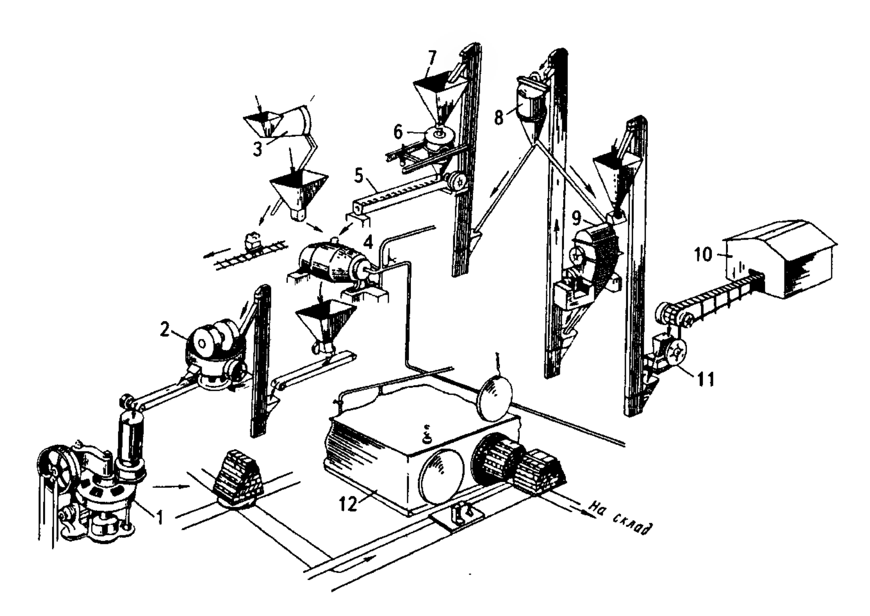


Рис. 4.4. Технологическая схема производства силикатного кирпича по гидратной схеме: 1 – прессование кирпича; 2 – перемешивание и измельчение массы на бегунах; 3 – барабанный грохот для сортировки песка; 4 – гасильный барабан; 5 – шнек; 6 – весы; 7 – бункер молотой извести; 8 – сепаратор; 9 – мельница; 10 – склад извести; 11 – дробилка; 12 – автоклав

представляющие собой трехпозиционные полуавтоматы с вращающимся столом. В первой позиции происходит заполнение двух форм известково-песчаной смесью, во второй – прессование двух кирпичей, в третьей – их выталкивание.

Отпрессованные изделия снимают с пресса, укладывают на вагонетки и направляют в автоклав, вмещающий 12–13 тыс.кирпичей. Процесс запаривания, состоящий из загрузки вагонеток, закрытия крышек, впуска пара, подъема давления, запаривания при избыточном давлении 0,8–1,2 МПа, выпуска пара, открытия крышек и выгрузки кирпича продолжается 10–14 ч. После выгрузки кирпичи укладывают в штабеля на складе или сразу грузят в вагоны и автомобили.

Выпускают тяжелые и ячеистые силикатные бетоны. Тяжелые имеют плотность 1800–2400 кг/$м^3$, марка по прочности при сжатии (кгс/$см^2$) от М75 до М700, класс от В5 до В60. Водопоглощение силикатных бетонов 10–18%. Морозостойкость их не уступает практически цементным бетонам и составляет для рядовых силикатных бетонов F35–F100, для высокопрочных – до F600.

Недостаток мелкозернистых силикатных бетонов – их повышенная деформативность и пониженная долговечность. После-

дняя может быть повышена увеличением их плотности путем повышения давления прессования или введением уплотняющих добавок. Возможна также обработка изделий кремнийорганическими гидрофобизующими жидкостями или пропитка солями кремнефтористой кислоты.

На отечественных предприятиях освоен выпуск силикатных изделий практически той же номенклатуры, что из цементного бетона: панели и блоки внутренних стен, плиты перекрытий, колонны, балки и др. Не уступая железобетону по строительно-эксплуатационным качествам, силикатобетонные конструкции имеют существенные экономические преимущества: меньшая стоимость и большая доступность сырья, более низкая заводская себестоимость.

Из мелкоразмерных силикатных изделий наиболее часто используется силикатный кирпич ординарный размером 250×120×80 мм. Его выпускают семи марок по прочности (кгс/см^2): М300, М250, М200, М150, М125, М100 и М75; по морозостойкости марок F50, F35, F25 и F15. Плотность силикатного кирпича несколько выше, чем глиняного, – 1800–2100 кг/м^3, но теплоизоляционные их свойства достаточно близки.

4.4. Производство асбестоцементных изделий

Асбестоцемент – искусственный каменный материал, образующийся в результате твердения однородной массы цемента, асбеста и воды, взятых в определеной пропорции. Тонкие волокна асбеста, равномерно пронизывая массу гидратированного цемента, подобно арматуре в железобетоне, повышают сопротивляемость материала растягивающим нагрузкам. Цементный камень вследствие усадки обжимает волокна асбеста, и возникающие силы обеспечивают монолитность и прочность камня. Асбестоцемент относится к материалам, называемым композиционными. Он включает два совместно работающих компонента – асбест как арматуру и цементный камень как матрицу. Введение арматуры в матрицу приводит к получению нового материала, свойства которого отличаются как от свойств матрицы, так и арматуры, взятых отдельно.

Уже в свежеотформованной асбестоцементной массе волокна асбеста существенно меняют ее свойства. Свежесформованный лист с прочностью всего 0,2–0,3 МПа можно свернуть в рулон или придать ему волнистую форму. Прочность затвердевшего асбестоцемента характеризуют прочностью при изгибе (у изделий строительного назначения – 20–25 МПа). При высокой сопротивляемости на разрыв и сжатие в то же время асбестоцемент легко поддается пилению, сверлению, шлифованию. Он практически водо- и газонепроницаем. Его морозостойкость не менее 25 циклов, коэффициент теплопроводности около 35 Вт/(м °С), плотность 1,7–2,3 г/см^3. Он обладает высокими огнестойкостью и электроизоляционными свойствами. Однако вследствие повышенного содержания цемента усадочные и влажностные деформации асбестоцементных изделий в 2–3 раза выше, чем у бетонов. Их недостаток также низкое сопротивление удару и коробление.

Наибольшее применение из асбестоцементных изделий получили волнистые листы, плоские листы – прессованные и непрессованные, трубы, электроизоляционные доски и изделия специального назначения. Волнистые листы применяют для покрытия кровель, плоские используют для наружной и внутренней облицовки стен, балконных ограждений. Асбестоцементные трубы изготовляют напорные (для водопроводов) и безнапорные (для канализации). Электроизоляционные доски используют в приборостроении и для устройства электрораспределительных щитов. Изделия специального назначения – это большеразмерные фигурные листы, используемые для станций метрополитенов, градирен, вентиляционных коробов и т.д.

Сырьевые материалы. К сырьевым материалам асбестоцементного производства относятся асбест, цемент и вода. Асбестом называют группу минералов волокнистого строения, способных при механическом воздействии распадаться на тончайшие гибкие волокна. Волокнистое строение наиболее полно проявляется у хризотил-асбеста – водного силиката магния $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. В общей добыче асбестовых минералов его доля около 95%.

Длина волокон хризотил-асбеста колеблется от долей миллиметра до 40 мм и более. От этого зависит качество асбестосодержащих материалов. В зависимости от длины волокна асбест подразделяют на сорта и марки. В производстве асбестоцемента используют асбест 4 сортов и 23 марок. Для более экономичного его использования необходимо применять как высокие, так и низкие его марки, подбирая оптимальное их соотношение. Обычно промышленная смеска асбеста содержит 3–4 марки.

Диаметр волокна асбеста составляет 0,03–0,04 мкм. Практически асбест распушивают до среднего диаметра волокон около 0,02 мм, т.е. даже самые тонкие волокна – это пучки еще более тонких волокон с огромным количеством микрощелей и микротрещин между ними. Прочность при растяжении по длине волок-

на нераспушенного асбеста составляет около 3000 МПа, а для распушенного, волокна которого деформированы, – 200–300 МПа. Прочность при растяжении в направлении, перпендикулярном длине волокна, примерно в 100 раз меньше, что и обуславливает возможность распушки асбеста.

Ведутся работы по получению искусственного асбеста и поиску природных и искусственных волокнистых материалов, способных заменить асбест. Реально в настоящее время уникальные свойства хризотил-асбеста не позволяют заменить его полностью в асбестоцементе другими материалами, однако при частичной его замене минеральной ватой, стекло- или полимерволокнами получены обнадеживающие результаты.

Для производства асбестоцементных изделий выпускается специальный портландцемент М400 и М500. Его получают совместным помолом клинкера нормированного минералогического состава (C_3S >52%, C_3A >3 < 8%, $CaO_{своб.}$ < 1%, $MgO_{своб.}$ <5%). Такой цемент должен сравнительно быстро схватываться и набирать прочность в полуфабрикате: начало схватывания не ранее чем через 1 ч 30 мин, а конец – не позднее 10 ч после затворения. Эти требования, в частности, обеспечиваются жестким нормированием тонкости помола цемента (в отличие от других видов по удельной поверхности). Она должна быть не менее 2200 и не более 3200 $см^2/г$.

Асбестоцементные изделия могут быть также изготовлены на основе песчанистого цемента, который обязательно требует автоклавной обработки. Песчанистый цемент получают совместным помолом портландцементного клинкера, песка и гипса. Содержание песка в цементе 38–45%. Клинкер должен содержать более 50% C_3S и менее 8% Al_2O_3; в песке содержание SiO_2 должно быть не менее 87%. Удельная поверхность песчанистого цемента 3200–3600 $см^2/г$. Изделия на основе песчанистого цемента более устойчивы к действию минерализованных вод, но имеют несколько пониженные прочность и морозостойкость.

Вода для производства асбестоцементных изделий не должна содержать глинистых примесей и органических веществ. Первые, осаждаясь на поверхности асбестовых волокон, уменьшают их сцепление с цементным камнем и затрудняют фильтрацию асбестоцементной суспензии, а вторые – замедляют гидратацию вяжущего.

Производство асбестоцементных изделий связано с расходом большого количества воды. В целях ее экономии технологическую воду, содержащую значительное количество ионов кальция и сульфатов, очищают в рекуператорах и возвращают в производственный процесс, что позволяет сохранить в суспензии гипс и предотвратить преждевременную потерю эластичности сформованного асбестоцемента. Применяют технологическую воду, подогретую до температуры 30–40°С, чтобы снизить вязкость асбестоцементной суспензии и за счет этого повысить производительность формовочных машин.

Приготовление асбестоцементных масс. В зависимости от влажности используемых асбестоцементных смесей различают три способа формования изделий: мокрый – из асбестоцементных суспензий малой концентрации (до 20%); полусухой – из концентрированных паст (влажность 50–60%) и сухой из сухих смесей с небольшим увлажнением перед окончательным уплотнением. Наибольшее распространение получил мокрый способ.

Производство асбестоцементных изделий разными способами отличается в основном способами распушки асбеста и формования масс. Другие технологические переделы принципиальных особенностей не имеют. Типовая технологическая схема включает: 1) складирование и хранение материалов; 2)составление смески из асбеста нескольких сортов и марок; 3) распушку асбеста по мокрому или сухому способу; 4) приготовление асбестоцементной смеси путем тщательного смешения асбеста и цемента с добавлением необходимого количества воды; 5) формование изделий из суспензии или массы; 6) предварительное твердение сформованных изделий, придающее им прочность, необходимую для транспортировки, но допускающую их механическую обработку; 7) механическую обработку полуотвердевших изделий, окраску и обработку лицевой поверхности; 8) окончательное твердение изделий и складирование. Особенности разных способов производства асбестоцемента отражаются только на 3–5 этапах.

Асбест поставляют в бумажных мешках или навалом в железнодорожных вагонах и хранят в закрытом помещении на деревянных поддонах в отдельных отсеках для разных сортов и марок. Для каждого вида изделий устанавливают свой состав смески асбеста, нормируемый технологическими картами.

Распушка асбеста – важнейшая операция, определяющая качество продукции. В результате распушки адсорбирующая поверхность волокон асбеста резко увеличивается. При мокром и сухом способе асбест распушивают в две стадии. На первой происходит обминание пучков асбеста, ослабление связей между волокнами, на второй – разделение пучков на тончайшие волокна. На первой стадии асбест подвергают сильному сжатию, совмещенному с изгибом, например на бегунах или валковых машинах; вторую стадию осуществляют в вихревых турбулентных потоках жидкости (в голлендерах, гидропушителях) или воздуха (в дезинтеграторах).

Наиболее распространенный аппарат на первой стадии распушки – бегуны. Масса асбеста, одновременно обрабатываемая бегунами, составляет 130–150 кг, длительность обработки 12–15 мин, что обеспечивает степень распушки 30–35%. На бегунах можно обрабатывать сухой и увлажненный асбест. Более эффективен мокрый способ, так как вода, проникая в микрощели, оказывает расклинивающее действие. Кроме того, повышается эластичность волокон.

При сухой распушке асбест после обработки на бегунах поступает в дезинтегратор, где распушивается под ударами пальцев, жестко закрепленных в дисках, вращающихся с большой скоростью в разные стороны. В результате ударов о била и футеровку дезинтегратора пучки волокон, связи между которыми уже нарушены обработкой на бегунах, разделяются на тонкие волокна. Продукт вместе с воздушным потоком проходит через колосниковую решетку, направляется в эксгаустер, а затем по трубопроводу – в бункер распушенного асбеста.

По мокрому способу вторая стадия распушки производится в голлендерах или гидропушителях. Голлендер представляет собой металлическую или железобетонную ванну вместимостью 3–4,5 м^3, разделенную перегородкой на два сообщающихся канала, по которым циркулирует вода с находящимися в ней во взвешенном состоянии волокнами асбеста (рис. 4.5). В канале установлен ножевой барабан, вращающийся с частотой 180–240 мин$^{-1}$. За барабаном по ходу движения массы в ванне имеется «горка», увеличивающая скорость движения содержимого ванны в каналах. На поверхности барабана закреплено около 50 ножей. Под барабаном имеется гребенка, кромка ножей которой расположена концентрически к поверхности барабана. При вращении барабана ножи захватывают массу и прогоняют ее внизу над ножами гребенки, после чего перебрасывают через «горку». В голлендере можно получить волокна асбеста диаметром до 10 мкм. При сухом способе такой высокой степени распушки добиться сложно.

Голлендер служит и для приготовления асбестоцементной суспензии. Ванну голлендера сначала заполняют осветленной рекуперативной водой примерно на 50% объема ванны. Затем подают порцию частично распушенного асбеста. При вращении барабана смесь перемешивают в течение 10 мин, степень распушки волокна достигает 90–95%. Затем, не останавливая голлендера, в него засыпают цемент и продолжают перемешивание около 4 мин. За это время почти весь цемент адсорбируется на волокнах асбеста. Дозировка составляющих асбестоцементной смеси колеблется в пределах (%–масс): асбеста – 10–18, цемента 82–90. Количество

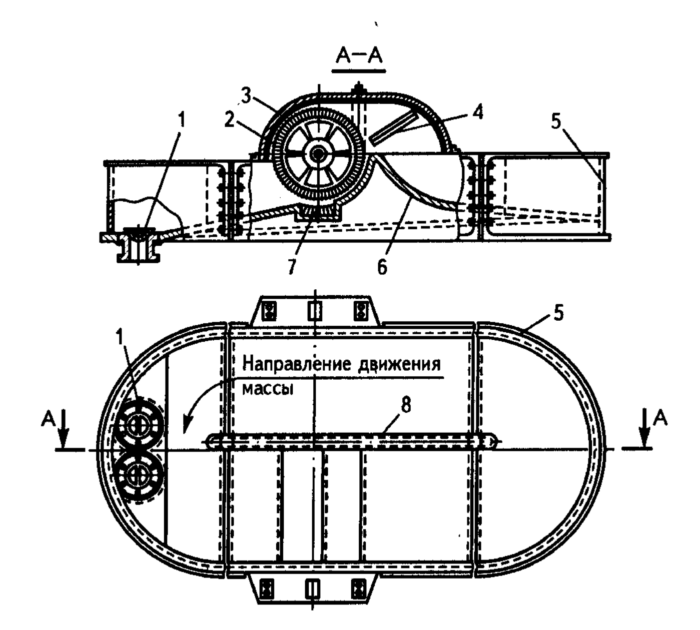


Рис. 4.5. Голлендер: 1 – выпускные отверстия; 2 – барабан со стальными ножами; 3 – кожух; 4 – отражатель; 5 – ванна; 6 – горка; 7 – ножевая планка; 8 – перегородка

воды в суспензии при производстве асбестоцементных труб составляет 90–94%, а листовых материалов – 94–96%.

На новых заводах распушка асбеста и смешение асбестовой суспензии с цементом осуществляется в специальных аппаратах – гидропушителях (рис.4.6) и турбосмесителях. По центру корпуса гидропушителя установлен вертикальный вал с пропеллером, приводимый в движение электродвигателем. К нижней части гидропушителя присоединена насосная установка с трехходовым краном, работающим в двух положениях, соответствующих: I – режиму распушки; II – режиму подачи суспензии в гидросмеситель. В режиме I суспензия поступает в гидропушитель по трубопроводу, заканчивающемуся насадкой, которая увеличивает скорость движения суспензии, и направляет ее на пластину с насечками, установленную перпендикулярно потоку. Гидропушитель работает автоматически в режиме, задаваемом циклограммой. Сначала в корпус подается порция осветленной воды, а затем предварительно распушенный на бегунах асбест. Насосная установка обеспечивает циркуляцию асбестовой суспензии через насадку и узел распушки. Одновременно создается турбулентная циркуляция суспензии и в баке за счет работы пропеллера. Продолжительность обработки одной порции асбеста 10–12 мин. По окончании рас-

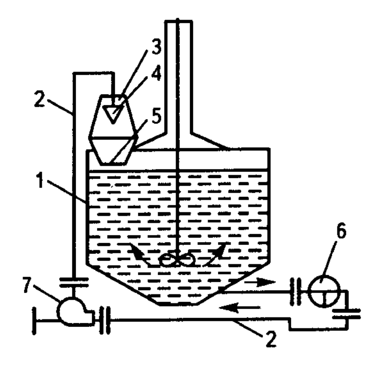


Рис. 4.6. Гидропушитель: 1 – корпус; 2 – трубопровод; 3 – приемник; 4 – конусная насадка; 5 – пластинка с насечками; 6 – трехходовой кран; 7 – насос

пушки трехходовой кран автоматически переводится в положение II и суспензия перекачивается в турбосмеситель. Преимущество гидропушителя перед голлендером в том, что он легко автоматизируется и его обслуживание не требует применения ручного труда.

Турбосмеситель отличается от гидропушителя отсутствием узла распушки. Он обеспечивает тщательное перемешивание приготовленной в гидропушителе асбестовой суспензии, затем включается пропеллер и начинается загрузка цемента. Перемешивание массы продолжается 1 мин по окончании подачи цемента. Затем перекрывается клапан и асбестоцементная суспензия перекачивается насосом в ковшовый смеситель.

Формование – комплекс технологических операций, с помощью которых из асбестоцементной смеси получают полуфабрикат асбестоцементных изделий.

При мокром способе формование заключается в обезвоживании суспензии с последующим уплотнением и приданием формы листа или трубы. Изделия формуют из тонких первичных слоев, отфильтровываемых из асбестоцементной суспензии с использованием сетчатых цилиндров под воздействием гидростатического давления.

Листоформовочная машина состоит из трех ванн, в каждую из которых помещены полые каркасные барабаны (сетчатые цилиндры), обтянутые металлической сеткой (рис. 4.7). В нижней части каждой ванны расположены смесители, поддерживающие суспензию во взвешенном состоянии. В ванну поступает асбестоцементная суспензия с таким расчетом, чтобы сетчатый цилиндр был погружен в нее на 0,7 своего диаметра. Из внутренней полости цилиндра устроен отвод воды так, чтобы уровень ее был несколько ниже оси цилиндра. Вследствие разности уровней суспензия стремится проникнуть во внутреннюю полость цилиндра. При этом волокна асбеста с адсорбированными на их поверхности зернами цемента задерживаются сеткой и осаждаются на ее поверх-

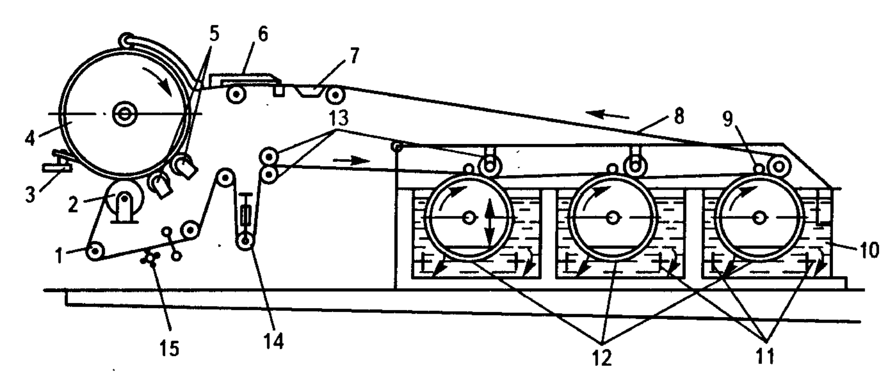


Рис. 4.7. Схемы работы листоформовочной машины: 1 – направляющий валик; 2 – опорный валик; 3 – срезчик; 4 – форматный барабан; 5 – пресс-валы; 6 – регулировочный валик; 7 – вакуум-коробка; 8 – сукно; 9 – отжимной валик; 10 – ванна; 11 – мешалка; 12 – сетчатый цилиндр; 13 – отжимные валки; 13 – натяжной валик; 14 – отбойный валик

ности, образуя так называемый первичный слой толщиной 1,2–1,8 мм. Он имеет высокую влажность (до 83%) и пористость (до 93%) при незначительной прочности. Из таких слоев сформовать изделие можно только после их уплотнения и обезвоживания. Поэтому первичный слой массы снимается с поверхности сетчатого цилиндра сукном, прижимаемым к цилиндру отжимным валом. Одновременно происходит уплотнение первичных слоев и снижение их влажности до 48–50%.

Процессы фильтрации, оседания массы и снятия ее с поверхности сетчатого цилиндра повторяются и в других двух ваннах. Затем сукно огибает поддерживающие валки и слой асбестоцементной массы оказывается на поверхности сукна сверху. Перемещаясь далее, сукно проходит над вакуумной коробкой, где из массы отсасывается некоторая часть содержащейся в ней воды (5–6%). Окончательное уплотнение и обезвоживание слоя асбестоцемента, лежащего на сукне, осуществляется форматным барабаном и прессовыми валами. Давление прессовых валов увеличивается от 100–200 Н/см на первом (по ходу сукна) до 400–600 Н/см на втором валу. В результате влажность формуемого слоя снижается до 23–24%. Поскольку сцепление асбестоцементного слоя с поверхностью форматного барабана больше, чем с сукном, масса налипает на поверхность форматного барабана и при вращении его постепенно наслаивается до достижения заданной толщины листа. Затем автоматически включается срезчик, слой массы разрезается по образующей и снимается с форматного барабана на конвейер. Сукно промывается водой и снова поступает на сетчатые цилиндры для формования. Снятый слой массы разрезают на ли-

сты установленного размера, которые подают на дальнейшую обработку. В отдельных случаях с целью изменения формы листов или повышения прочности их подвергают волнировке или прессованию.

Формование труб производят на трубоформовочных машинах, принцип работы которых аналогичен листоформовочным. Отличие состоит в том, что цилиндр, навитый из асбестоцементной массы, не разрезается на листы, а остается в виде трубы. У трубоформовочных машин значительно больше длина сетчатых цилиндров, а их число обычно ограничивается 1–2. Форматный барабан в трубоформовочных машинах заменяют форматной скалкой. Уплотнение наслоенной на форматную скалку массы производится прессующими валиками через второе верхнее сукно. При вращении сетчатого барабана волокна асбеста с адсорбированными на них зернами цемента располагаются тонким слоем на сетке цилиндра. При этом в связи с вращательным движением барабана большая часть волокон асбеста располагается по длине на окружности барабана. Такое их расположение сохраняется и в стенках навиваемой трубы. Когда трубы при эксплуатации подвергаются внутреннему давлению, прочные волокна асбеста работают именно в этом направлении. Стенка асбестоцементной трубы может быть навита любой толщины. Для безнапорных труб толщина стенки в уплотненном состоянии составляет 6–10 мм, а для напорных – 10–30 мм. Затем машину останавливают, с торца скалки между ее поверхностью и слоем асбестоцемента вводят и извлекают заостренный стержень. В образующуюся щель попадает воздух. После пуска машины на малой скорости он перемещается между скалкой и навитым слоем. При этом нарушается сцепление между ними. Эта операция, называемая развальцовкой, необходима для съема трубы со скалки. По окончании развальцовки форматную скалку с трубой снимают и устанавливают новую.

Наряду с машинами, работа которых основана на фильтрации асбестоцементной суспензии с помощью вращающихся сетчатых цилиндров, в России и за рубежом разрабатывают новые типы автоматизированных листоформовочных машин для полусухих и сухих масс. К ним относятся плоскосетчатые машины, фильтрующие массу через движущуюся плоскую сетку, и листопрокатные машины для сухих асбестоцементных смесей.

В полусухой технологии асбестоцементные изделия формуют раскаткой высококонцентрированной асбестоцементной суспензии на движущемся полотне, прилегающем к профильному основанию. По этому принципу на базе плоскосетчатой листоформовочной машины разработана технологическая линия автоматизированного производства крупноразмерных асбестоцементных листов полусухим способом, состоящая из двух участков – заготовительного, в котором готовится асбестоцементная масса, и листоформовочного, в котором осуществляется формование изделий.

В заготовительном отделении асбестовую шихту дозируют и подают в смеситель-увлажнитель для увлажнения до 33% и перемешивания. Полученная масса поступает в валковую машину для обминания асбеста вращающимися гладкими валками, в затем в голлендер непрерывного действия, куда вводят необходимое количество воды. Полученную асбестовую суспензию смешивают с цементом и подают в ковшевый питатель, который питает плоскосетчатую листоформовочную машину. Эта машина предназначена для непрерывного формования асбестоцементной ленты и состоит из перфорированного пластинчатого конвейера, на который одета латунная сетка (рис.4.8). Верхние ветви конвейера и сетка проходят над рядом регистровых валков и вакуум-коробок, в которых поддерживается разряжение от 13 до 40 кПа, возрастающее по ходу движения сетки.

На сетке машины осуществляются обезвоживание суспензии, уплотнение и дополнительное обезвоживание асбестоцементного листа. Отформованная лента уплотняется на прессе, а затем поступает на раскрой, где разрезается на листы заданных размеров, которые подвергают волнировке. При такой технологии степень автоматизации достигает 98%.

Сухой способ формования асбестоцементных масс широко применяется за рубежом. Его особенность состоит в ограниченном содержании воды в формуемой массе (14–16%), что позволяет повысить давление на уплотняемый слой до 20 МПа и соответственно увеличить плотность получаемого листа. Кроме того, этот

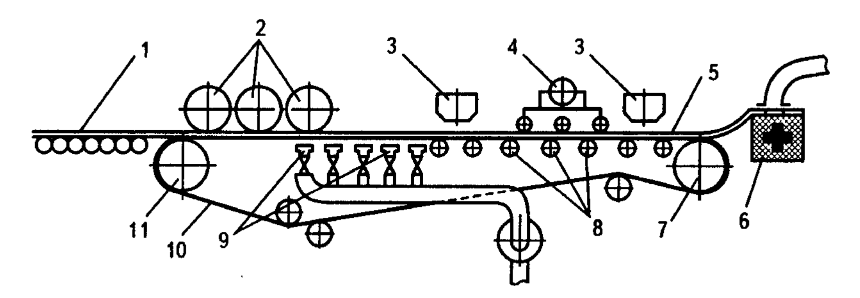


Рис. 4.8. Схема работы плоскосетчатой машины для полусухого формования: 1 – роликовый конвейер; 2 – прессующие валки; 3 – посыпочные бункера; 4 – вибромеханизм; 5 – поддерживающие валки; 6 – приемная ванна; 7 – приводной вал; 8 – малые валки; 9 – вакум-коробка; 10 – сетчатое полотно; 11 – натяжной вал

способ позволяет использовать более низкие сорта асбеста. Схема листоформовочной машины сухого формования представлена на рис.4.9. Осаждаемая в циклонах сухая смесь асбеста и цемента подается питателем на прорезиненную ленту, смачиваемую водой. Уложенный сухой асбестоцементный слой увлажняется до 14–16% и уплотняется валами, после чего разрезается на листы. По конвейеру листы поступают к прокатным валам для окончательного уплотнения. После твердения полученные листы не уступают по качеству листам, сформованным на круглосетчатой машине. Однако в свежесформованном состоянии их прочность на растяжение и изгиб недостаточна вследствие слабой связи частиц цемента с асбестом. Такие листы нельзя подвергать волнировке.

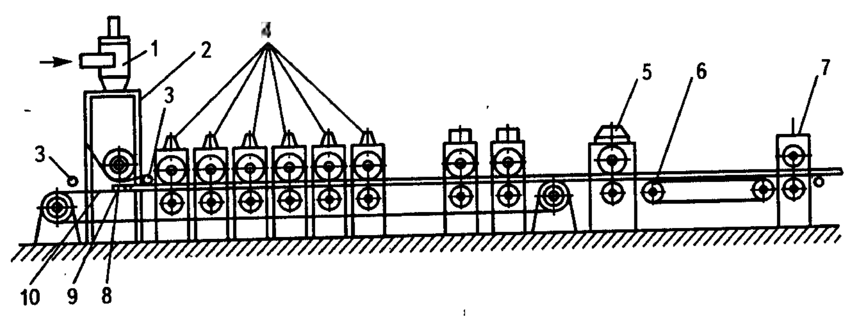


Рис. 4.9. Схема технологической линии формования плоских асбестоцементных листов сухим способом: 1 – циклон; 2 – бункер; 3 – смачивающая трубка; 4 – уплотняющие валки; 5 – резательное устройство; 6 – разгонный конвейер; 7 – прокатные валы; 8 – питатель; 9 – слой асбестоцементной массы; 10 – прорезиненная лента

В последние годы асбестоцементные изделия начали изготовлять способом экструзии – выдавливанием из замкнутого объема через отверстия различной формы. Сырьевая шихта наряду с распушенным асбестом и цементом включает специальные пластификаторы. Добавки водорастворимых полимеров не только пластифицируют смесь, но и связывают большое количество воды, предотвращая ее выделение из смеси в процессе уплотнения при экструдировании. Сырьевую смесь готовят как по сухому, так и по мокрому способу, но на формование она должна подаваться с влажностью 20–25%.

Сырьевая смесь с пластификаторами подается в пресс через загрузочную камеру. Винтовые лопасти перемещают ее к решетке, за которой установлена вакуум-отсасывающая камера. Здесь из массы удаляется воздух. Головка пресса снабжена мундштуком, имеющим в сечении профиль изготовляемого изделия. Выдавленный из мундштука брус разрезается на требуемые по длине изделия. Если это труба, то на выходе из пресса устанавливают устройство для формования раструба.

Преимущества экструзионной технологии – непрерывность процесса, высокая производительность, возможность использования низкосортного асбеста. Этот способ обеспечивает получение изделий сложной конфигурации, которые невозможно получить другими способами формования.

Для формования изделий сложной конфигурации разработан инжекционный способ. Сущность его состоит в том, что асбестоцементную суспензию нагнетают в разъемную форму – бронзовый корпус, внутренняя поверхность которого обтянута сеткой из нержавеющей стали. В форме имеется резиновый прессующий мешок, куда компрессором нагнетается воздух. Асбестоцементная масса прижимается к металлической сетке и наружная поверхность изделия приобретает конфигурацию формы. Таким способом можно изготовлять асбестоцементные трубы и прямоугольные короба.

Сочетание силового воздействия на полуфабрикат и его вакуумирование использовано в новом способе вакуум-силового вибропроката. В вакуум-форму с перфорированной фильтрующей поверхностью постепенно наливают асбестоцементную суспензию. В течение 60 с воду отсасывают вакуумированием, а затем асбестоцементную массу уплотняют многократной прокаткой валами. Прокатку проводят в течение 1–1,5 мин при одновременном вакуумировании. Полученные таким способом изделия не уступают по плотности и прочности прессованному асбестоцементу.

Твердение асбестоцементных изделий. При твердении асбестоцементных изделий пластичный полуфабрикат превращается в камневидный материал с высокой прочностью и атмосфероустойчивостью. Режим твердения асбестоцементных листов и труб различен. Твердение листовых изделий протекает в два этапа. Предварительное твердение длится от момента изготовления изделия до освобождения листов от металлических прокладок и обеспечивает изделиям прочность, позволяющую выдерживать напряжения, испытываемые в процессе освобождения от прокладок и последующей выдержки в стопах. Для этого листы должны обладать прочностью на изгиб не менее 5–7 МПа. Для сокращения времени предварительного твердения асбестоцементные изделия пропаривают при температуре 50–60°С и относительной влажности воздуха не менее 90% в периодически действующих камерах туннельного или ямного типа.

После первого этапа твердения изделия извлекают из камер, освобождают от прокладок и помещают в утепленный склад, где

они продолжают твердеть в естественных условиях при температуре 18–22°C и относительной влажности 80–85% до приобретения проектной прочности. Этот период твердения продолжительностью 7–10 сут, в процессе которого изделия приобретают заданные физико-технические свойства, называют дозреванием или окончательным твердением. Для улучшения качества изделий желательно перед отправкой на склад погружать пропаренные изделия в теплую воду на 15–30 мин.

В необходимых случаях (в частности, при использовании песчанистого цемента) асбестоцементные изделия подвергают гидротермальной обработке насыщенным водяным паром при повышенных температуре и давлении в автоклаве. Общий цикл твердения изделий, изготовленных на песчанистом портландцементе, длится 9–10 ч при рабочем давлении пара 0,9 МПа и температуре 172–174°C. Автоклавный способ позволяет во много раз сократить сроки изготовления изделий. Выгружаемые из автоклава изделия не требуют выдерживания на складе и могут сразу поступать на механическую обработку.

Процесс твердения асбестоцементных труб более сложен и включает три этапа: 1) предварительное твердение на конвейере в среде насыщенной паром при температуре 30–35°C; 2) твердение в воде, нагретой до 30–50°C; 3) дозревание до проектной прочности на утепленном складе.

Предварительное твердение труб производится на конвейере, состоящем из металлического каркаса, на котором непрерывно движутся три цепи, приводящие в движение валки. Последние катятся по настилу и, вращаясь вокруг своей оси, в свою очередь вращают находящиеся на них асбестоцементные трубы, обеспечивая их перемещение вдоль верхнего яруса. Дойдя до конца, трубы по направляющему щитку скатываются на валки второго яруса конвейера, движущегося в противоположном направлении, а затем также попадают на валки третьего яруса. Конвейер закрывают щитами, образующими туннельную камеру, температура в которой поддерживается в пределах 30–50°C. По ходу движения трубы могут увлажняться горячей водой. За время прохождения конвейера они набирают прочность, достаточную для дальнейшего транспортирования, и поступают в счетно-маркирующее устройство, а затем на второй этап твердения, который происходит при температуре 40–65°C в водных бассейнах высотой около 3,5 м, шириной 4,5–6,5 и глубиной 2–2,5 м. Водопроводные трубы выдерживают в течение 2–3, а канализационные – 1–2 сут. Дозревание труб осуществляют в утепленных складах в течение 7–14 сут. или на открытых площадках в цехе.

Механическая обработка и отделка асбестоцементных изделий. Механической обработке подвергают те виды листовых изделий, которым при формовании и резке листов на формовочных машинах и ротационных ножницах невозможно придать заданные точные размеры и форму. Кромки облицовочных асбестоцементных листов обрезают на специальных обрезных станках, где режущим инструментом служат быстровращающиеся карбидкремниевые диски.

Волнистые листы обыкновенного профиля, предназначенные для покрытия жилых и гражданских зданий, механической обработке не подвергают. У большеразмерных листов труднее выдержать заданные размеры и форму, поэтому иногда их продольные кромки обрезают на станках.

У водопроводных и газопроводных труб на станках обрезают и обтачивают концы. Это необходимо потому, что они имеют несколько меньшую плотность, чем сама труба.

Для монтажа асбестоцементных труб на трубоформовочных машинах со скалками необходимого размера изготовляют муфтовые трубы и разрезают на «стаканы», длина которых соответствует длине муфты. На внутренней поверхности муфт для соединения безнапорных труб вытачивают кольцевые канавки для более прочного соединения с обмазкой, которой при сборке трубопровода заделывают пространство между трубой и муфтой. Муфты, предназначенные для соединения водопроводных труб, имеют сложный профиль внутренней поверхности с точными размерами, поэтому внутреннюю поверхность «стаканов» растачивают.

Окрашивать асбестоцементные изделия можно в процессе формования и после их затвердевания. В процессе формования используют способ сплошного окрашивания асбестоцементных масс либо окрашивают лицевую поверхность формуемого листа. Такими способами получают цветные волнистые листы для кровель, облицовки и ограждения. Окрашивание после затвердевания применяют для прессованных асбестоцементных листов, используемых для декоративной внутренней отделки жилых и общественных зданий (стен кухонь, санузлов, балконов и др.). На отечественных заводах наибольшее распространение получила окраска слоя на сукне распылением форсункой водной цементно-пигментной суспензии.

Накоплен опыт окраски листов распылением силикатных красок, содержащих жидкое стекло, диоксид титана и цветные пигменты. Такие изделия должны подвергаться химической и тепловой обработке для повышения сохранности окрасочного слоя. Для предохранения облицовочных листов от коробления окрашивание их лицевой поверхности производят также красками или цветными эмалями через 3–4 недели после формования.

5. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И ОГНЕУПОРОВ

5.1. Классификация керамических материалов

В современном понимании «керамика» – это широкий класс изделий и материалов с камнеподобными свойствами, которые они приобретают в процессе технологической переработки минерального сырья (как глинистого, так и других видов) путем формования, сушки и спекания при высоких температурах. Хотя сам термин керамика происходит от греческого слова «keramos», глина как компонент в ряде современных керамических материалов может полностью отсутствовать.

Обжиг глин с целью повышения ее твердости и водостойкости стали применять еще на заре цивилизации примерно 5000 лет до нашей эры. Так зародилась керамика. Первоначально это были в основном предметы быта – посуда и украшения. Первый пример использования керамических изделий в строительстве, глинобитные жилища – при этом для обжига использовали костры с наружной части стен. Кирпич стали применять в Древнем Египте и Вавилоне. В Древнем Риме и в Древней Греции уже в промышленных масштабах изготавливали кирпич, черепицу, керамические трубы. При раскопках в Риме обнаружены фрагменты водопровода, относящегося к эпохе рабовладения. В бытовой керамике (посуда, украшения) ведущая роль принадлежала мастерам Востока.

На Руси керамические материалы – в виде посуды, игрушек, украшений, плиток для полов появились примерно в 9–10 веках в домонгольский период. Татаро-монгольское нашествие надолго затормозило развитие Руси, в том числе и развитие технологий силикатных материалов. В возрождении этих производств особая роль принадлежит Москве. Центром керамических ремесел стала Гончарная Слобода в районе Таганки, где производили посуду, игрушки и даже музыкальные инструменты.

С одной стороны, керамическая технология позволила создать самые современные материалы, а с другой, – она очень консервативна и сейчас на заводах можно увидеть гончарный круг, изобретенный древними египтянами. Лишь во второй половине XIX века керамическая промышленность из кустарной превращается в индустриальную.

Как тысячелетнее использование человеком керамических материалов и изделий, так и расширение спектра их использования в наши дни имеет одно объяснение – уникальный комплекс их физико-технических свойств. Прошедшие высокотемпературную обработку плотные поликристаллические керамические материалы наряду с высокой прочностью обладают способностью выдерживать высокие температуры и воздействие агрессивных сред, температурные удары и ионизирующе излучение и др. Подбор соответствующего состава сырьевой смеси и режима ее обжига позволяет в широких пределах регулировать свойства получаемых изделий и придавать им уникальные свойства. Именно поэтому в наши дни наряду с традиционными областями применения керамики (строительство, быт) важнейшие отрасли современной техники не могут обойтись без новых керамических материалов: радиотехническая промышленность и электроника – без высокочастотных электроизоляционных, конденсаторных, магнитных или полупроводниковых керамичесских материалов, металлургия – без огнеупоров, авиация, ракетостроение и космонавтика – без керметов, сочетающих свойства керамики и металла, атомная энергетика – без радиационно устойчивых конструкционных керамических материалов, используемых для возведения атомных реакторов и получаемых керамическими методами ядерных топливных элементов и др.

Единая общепризнанная классификация, охватывающая многочисленные виды керамики отсутствует. Вне зависимости от химического и фазового состава ее принято подразделять:

- по плотности – на плотные спекшиеся и неспекшиеся пористые;
- по строению – на грубозернистую и тонкозернистую;
- по областям применения – на строительную, хозяйственно-бытовую, техническую и огнеупоры.

Строительная керамика включает производство грубозернистых (кирпич, черепица, канализационные и дренажные трубы) и тонкозернистых (глазурованные плитки, плитки для полов, сантехника) изделий.

Хозяйственно-бытовая керамика включает разнообразные фарфоровые, фаянсовые, майоликовые, гончарные, тонкокерамические и другие изделия.

Техническая керамика наиболее разнообразна по своему составу, свойствам и применению. Это изделия электротехнического назначения (разнообразные изоляторы), для электронной техники (конденсаторы, вакуум-плотная керамика), конструкционного назначения (детали для эксплуатации в условиях воздействия высоких механических нагрузок, температуры, агрессивных сред). К технической относятся также пьезо- и ферромагнитную керамику, оптически прозрачную керамику, твердые керамические электролиты, проводящую и сверхпроводящую керамику, биокерамику и др.

Изделия технической керамики должны обладать точными размерами и комплексом разнообразных специфических свойств, что обеспечивается совершенством технологии и тщательностью контроля качества сырья, полуфабриката и готовой продукции.

Огнеупоры – керамические изделия, предназначенные для использования их при высоких температурах преимущественно в тепловых агрегатах. Поскольку условия их эксплуатации (температура, механические нагрузки, газовые среды) весьма различны, их состав отличается большим разнообразием, обусловленным главным образом видом и чистотой сырья.

5.2. Сырье для производства керамических материалов

Сырьевые материалы для производства керамических материалов подразделяют на три группы: пластичные, отощающие и плавни (рис. 5.1).

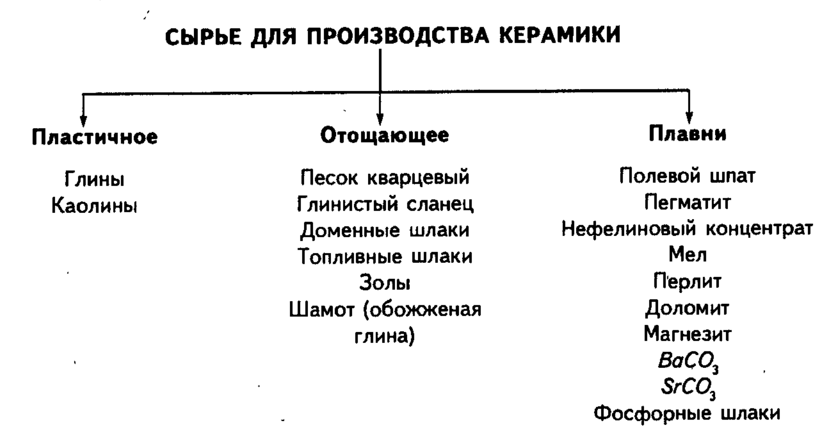


Рис. 5.1. Сырье для производства керамики

Пластичное сырье – основной компонент керамических масс, который определяет способность последних к формованию, а также оказывает решающее влияние на состав и свойства керамики. К этой группе относятся глины и каолины. Хотя общая их характеристика дана в разделе 2.1, необходимо более подробно остановиться на комплексе специфических свойств этих видов сырья, имеющих решающее значение в технологии основных видов керамики.

Свойства глин определяются их составом: химическим, минералогическим, гранулометрическим. Химический состав глин колеблется в широких пределах (%–масс.): 45–80 SiO_2; 8–28 (Al_2O_3+TiO_2); 2–15 Fe_2O_3; 0,2–25% CaO; 0–4 MgO; 0,3–5 R_2O. Изменения химического состава заметно отражаются на свойствах глин. Так, при повышенном содержании кремнезема в глинистых минералах уменьшается связующая способность глин, растет пористость обожженных изделий. Соединения железа понижают огнеупорность глин. Известь уменьшает огнеупорность и интервал спекания, увеличивает усадку при обжиге и пористость. Щелочи понижают температуру спекания.

Минералогический состав глин определяет формовочную способность сырья, его поведение при обжиге, весь комплекс свойств как полуфабриката, так и готовых изделий.

Гранулометрический состав глинистого сырья характеризуется большим разнообразием. Глинистая часть с размером частиц менее 5 мкм составляет в разных породах 8–60%, содержание пылеватой части (5–50 мкм) –6–55%, песчанистой (более 50 мкм) – 1–32%. Основные свойства сырья определяет содержание глинистого вещества. Рост его содержания придает глинам повышенные пластичность и сопротивляемость размоканию в воде, но увеличивает воздушную и общую усадку и чувствительность к сушке.

Свойства глин характеризуются их пластичностью, связностью и связующей способностью, отношением к сушке и действию высоких температур.

Пластичность – способность глин образовывать при затворении водой тесто, которое под действием внешних усилий может принимать заданную форму без образования трещин и сохранять эту форму после прекращения действия усилий. Пластичность характеризуют числом пластичности

$$П = W_т - W_р,$$

где $W_т$ и $W_р$ – влажность соответственно предела текучести и раскатывания в жгут.

По пластичности глины разделяют на высокопластичные (П > 25, среднепластичные (П = 15–25), умереннопластичные (П = 7–15)

малопластичные (П < 7) и непластичные. Степень пластичности глин зависит от минералогического и гранулометрического составов, формы и характера поверхности зерен, содержания в глине растворимых солей и органических примесей и количества воды, взятой для приготовления глиняной массы. Естественная пластичность глин может быть повышена за счет увеличения ее дисперсности путем промораживания, вылеживания, отмучивания, механической обработки на бегунах, обработки паром, вакуумирования.

Связность и связующая способность – способность глиняного теста сохранять при высыхании заданную форму. Усилие, необходимое для разделения частиц глины, показывает степень связности. Связующая способность глины определяет возможность связывать частицы непластичных материалов (песка, шамота и др.) и образовывать при высыхании достаточно прочный полуфабрикат заданной формы. Глины, содержащие повышенное количество глинистых фракций, обладают более высокой связностью.

Сушильные свойства характеризуют отношение пластичного глиняного теста к сушке. Важнейшее из них – воздушная усадка – уменьшение в объеме глиняного теста при удалении воды, выражаемое в % от первоначального размера образцов. Обычно воздушная усадка составляет 2–20%. Она зависит от первоначальной влажности материала, его химико-минералогического состава и режима сушки.

Огнеупорность – способность керамических изделий противостоять воздействию высоких температур, не расплавляясь. Ее определяют по «температуре падения» пироскопа – образца из испытуемого материала в виде усеченной трехгранной пирамиды. За температуру падения пироскопа принимают ту температуру, при которой он размягчается настолько, что его вершина наклоняется и касается подставки.

Различают глины огнеупорные (огнеупорность более 1580°С), тугоплавкие (1350–1580°С) и легкоплавкие (до 1350°С). Спекаемость глин характеризуют огневой усадкой, т.е. сокращением общего объема материала, происходящим за счет плавления при нагревании легкоплавких составляющих глин, заполнения промежутков между твердыми зернами и сближения их в результате сил поверхностного натяжения. Огневая усадка тем выше, чем больше температура обжига. Для глин она колеблется в пределах 2–8%. Однако при «пережоге» наступает вспучивание с соответствующим увеличением размеров изделий.

Отощители уменьшают усадку при сушке и обжиге керамических изделий, а, следовательно, предотвращают коробление и растрескивание формовок. Они могут быть природного происхождения (кварцевые пески, молотые кварциты, глинистые сланцы и др.), техногенными (шлаки, золы) и синтетическими (шамот – предварительно обожженные и размолотые глинистые породы).

Плавни понижают температуру спекания глины за счет образования расплава при более низких температурах, в результате чего начинает преобладать более интенсивный механизм жидкофазного спекания. При этом плавни могут сами иметь более низкую температуру плавления, чем глинистые минералы (полевые шпаты, нефелиновые сиениты, сподумен), либо образовывать с другими компонентами шихты легкоплавкие эвтектики (мел, доломит, магнезит).

Кроме основных компонентов, в состав керамических сырьевых смесей может вводится ряд добавок, улучшающих их технологические свойства и свойства изделий. Выгорающие (порообразующие) добавки способствуют повышению пористости изделий, более равномерному их обжигу, сокращению расхода топлива. Хорошо себя зарекомендовали как выгорающие добавки древесные опилки. Будучи волокнистым материалом, они армируют глиняную массу, повышая ее сопротивление разрыву и трещиностойкость при сушке. С теми же целями применяют порошок каменного угля, торф.

Повышению плотности и прочности сырца способствует введение в массы СДБ, карбоксилметилцеллюлозы, каучука, клееканифольной эмульсии и др.

Добавки специального назначения улучшают цвет изделий, предотвращают выцветы, нейтрализуют вредное действие природных включений в глинах. К ним относят красители, жидкое стекло, поваренную соль и др.

5.3. Производство изделий стеновой керамики

Повсеместная распространенность и большие запасы сырья, сравнительная простота технологии и высокая долговечность керамики выдвинули ее на одно из первых мест среди строительных материалов. Основным стеновым материалом остается кирпич, составляющий до 50% общего их баланса.

Керамический кирпич сплошной и пустотелый представляет собой искусственный камень, изготовленный путем обжига заготовок из глины с добавками или без их. Кирпич имеет форму параллелепипеда с прямыми ребрами и углами и с ровными гранями. Размеры стандартного кирпича 250×125×65 мм. Наряду с ним

выпускают укрупненные изделия – пустотелые камни с объемом, кратным двум и четырем объемам стандартного кирпича, размером 250×120×140 и 250×250×140 мм.

В качестве основного сырья для производства кирпича применяют легкоплавкие глины, содержащие 50–75% кремнезема, в качестве отощающих материалов – бракованные изделия в молотом виде, кварцевый песок и дегидратированную глину.

Производство организуется по пластическому или полусухому способам, отличающихся количеством воды в сырьевой шихте, способами их подготовки и формования, а также качеством выпускаемой продукции.

Поскольку изделия высокого качества могут быть получены только при полном разрушении исходной структуры глин, тонком измельчении и тщательном перемешивании расходных материалов до получения однородной массы, то пластический способ подготовки масс получил большее распространение в керамической промышленности. Он обеспечивает высокое качество подготавливаемой глиняной массы, однако в то же время он более продолжителен вследствие обязательной медленной сушки сырца (1–3 сут.) и связан со значительными затратами топлива.

Полусухой способ позволяет на 20–26% снизить расход топлива, на 26–30% – трудоемкость процесса, на 30% – потребность в производственных площадях. Однако технологическая схема значительно сложнее, а металлоемкость заводов полусухого прессования почти в три раза выше, чем при пластическом способе.

Принципиальные отличия в приготовлении керамических масс полусухим и пластическим способами невелики. Полусухой способ переработки сырья и подготовки массы включает следующие технологические операции: добычу глины, ее грубое измельчение, сушку, помол и отделение грубых фракций, помол отощающих добавок, смешивание глины и просеяных отощающих добавок, смешивание глины и отощителя, увлажнение смеси.

Пластический способ подготовки глиняных масс включает: добычу глины, дробление ее и отощающих добавок, смешение и предварительное увлажнение глины и отощающих добавок, тонкое измельчение шихты, приготовление глиняного теста (рис. 5.2).

Для улучшения распределения влаги в массе применяют не только водяное, но и паровое увлажнение. Масса, прогретая паром, лучше формуется при пониженной влажности, расход мощности при формовании снижается на 20–25%, производительность прессов повышается на 8–10%, срок сушки сокращается на 40–50%. Более равномерное распределение влаги в полуфабрикате повышает прочность сырца и изделий, снижает брак.

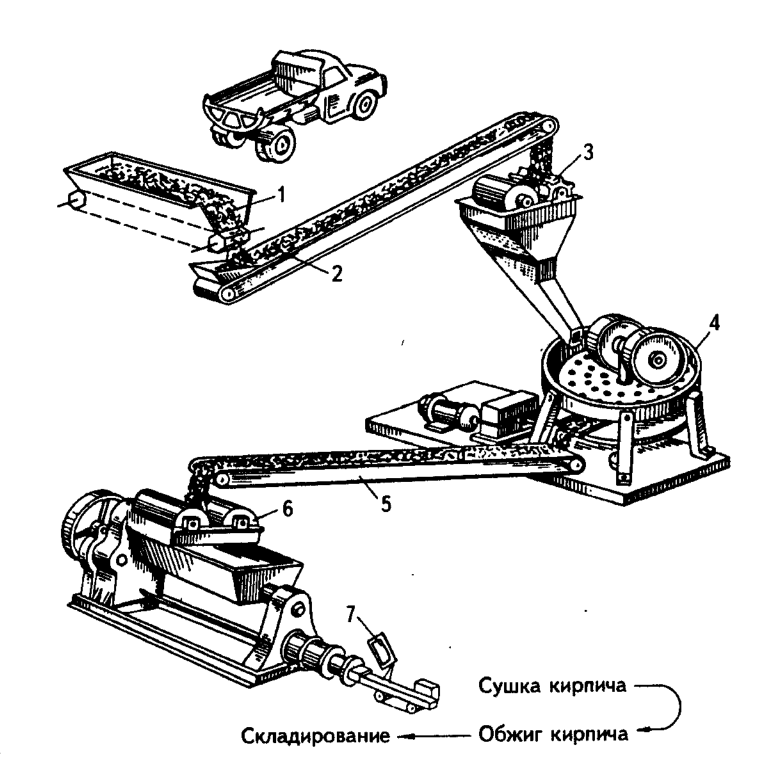


Рис. 5.2. Технологическая схема производства кирпича пластическим методом: 1 – ящичный подаватель; 2 – транспортер; 3 –дробление глины на дезинтеграторных вальцах; 4 – помол глины на бегунах; 5 – транспортер; 6 – формование кирпича на ленточном прессе; 7 – резка кирпича-сырца

При пластическом способе поступающую на завод глину обрабатывают до получения однородной массы. Для этого сырье сначала подвергают двухстадийному измельчению: в вальцах, а затем в бегунах. Далее сырье поступает в глиносмеситель, где увлажняется до 18–25% и перемешивается вместе с отощителем, плавнями и другими добавками до получения однородной пластичной массы.

При полусухом способе (рис. 5.3) сырьевые материалы после предварительного измельчения на вальцах высушивают в сушильном барабане до влажности 6–8%, измельчают в дезинтеграторе, просеивают, увлажняют до 8–12% и тщательно перемешивают. Увлажнение производят водой или паром при интенсивном перемешивании в двухвальном глиносмесителе или в шахтных пароувлажнителях.

Важнейшая операция в технологии керамических изделий – формование сырца-полуфабриката. Общие положения, относящиеся к операции формования, также как и рассматриваемым по-

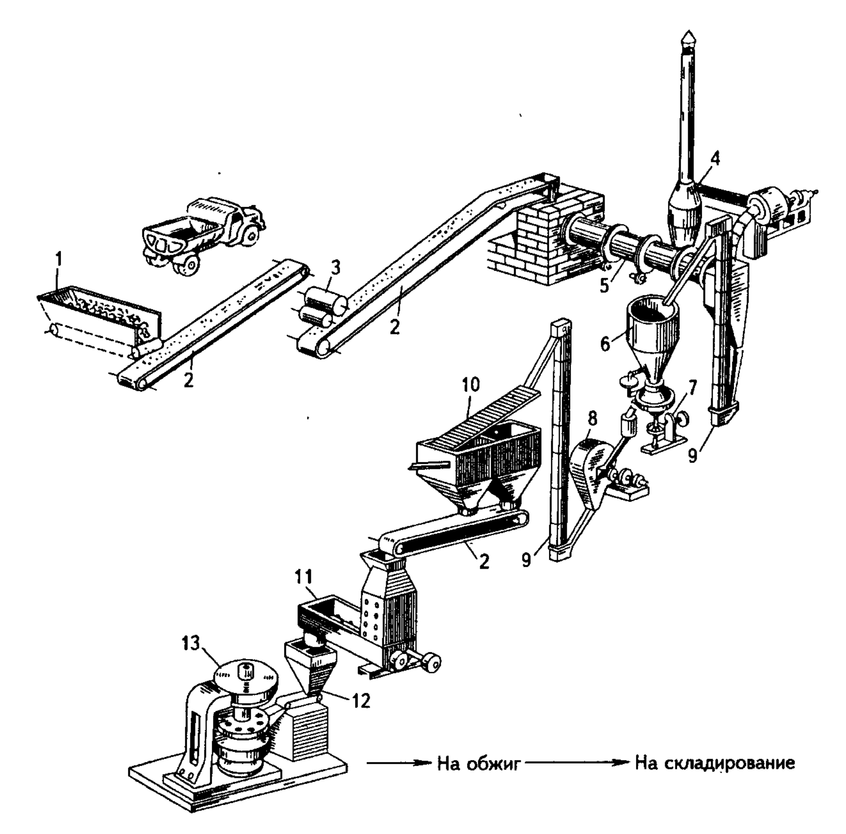


Рис. 5.3. Технологическая схема производства кирпича методом полусухого формования: 1 – ящичный подаватель; 2 – ленточный транспортер; 3 – валки; 4 – циклон; 5 – сушильный барабан; 6 – бункер; 7 – тарельчатый питатель; 8 – дезинтегратор; 9 – элеватор; 10 – грохот; 11 – глиносмеситель с пароувлажнением; 12 – питатель; 13 – пресс

зднее операциям сушки и обжига, относятся не только к строительной керамике, но и к другим видам керамических изделий и повторно в последующих разделах не рассматриваются.

Основное назначение процесса формования керамических изделий – получить не только сырец заданной формы и размера, но и обеспечить определенную равномерно распределенную плотность и бездефектность структуры. Для некоторых изделий недопустимы перепады относительной плотности более 0,015 в противном случае при дальнейшей тепловой обработке наблюдается неравномерная усадка, деформация и трещинообразование.

Пластические керамические массы соответственно формуют способом пластического формования. Это самый древний и до сих пор весьма распространенный метод формования в керамической технологии. Он базируется на свойстве глин образовывать с водой тестообразные массы, способные к пластическому течению, то есть к изменению формы под воздействием внешних усилий без разрыва сплошности.

Пластичные формовочные массы – это высококонцентрированные суспензии дисперсных минеральных частиц. Процесс формования протекает нормально, если достигнута влажность массы, позволяющая образовывать на твердых частицах гидратные прослойки. Для наиболее распространенных глиняных масс она составляет 18–24 %.

Пластическое формование кирпича сводится к выдавливанию (экструзии) массы через формующий мундштук, где она приобретает заданные очертания и габариты. Выдавливание осуществляют на шнековых и поршневых прессах. Достоинство шнековых прессов – непрерывность их действия, их используют при массовом выпуске изделий, в первую очередь кирпича. В них материал не только транспортируется и уплотняется, но также интенсивно переминается и гомогенизируется.

Структура формуемых в прессе масс представляет собой напластование вложенных друг в друга ряда полых конусов. При этом внутренние слои выталкиваемого бруса перемещаются быстрее, чем наружные, испытывающие трение о стенки. В результате в формуемых изделиях возможно появление различных дефектов. Одним из недостатков ленточного пресса является также значительный захват воздуха массой (до 10 % по объему). Вовлеченный воздух снижает плотность массы, ее пластичность, вызывает неравномерность уплотнения при формовании, а упругое последействие – образование микротрещин. Поэтому желательно удаление из керамических масс вовлеченного воздуха, например, вакуумированием в вакуум-прессах различной конструкции (рис. 5.4).

Тестообразная масса разминается в смесительной камере пресса лопастным винтом и продавливается через перфорированную перегородку или конус в вакуум-камеру, где под действием разрежения из нее удаляется воздух. Вакуумированную массу подхватывает шнековый вал, уплотняет ее и перемещает в прессующую головку с мундштуком, откуда масса выходит в виде непрерывного бруса заданного мундштуком сечения. Прочность высушенного сырца из вакуумированной массы в 1,6 раза выше, чем из невакуумированной. Плотность обожженных изделий увеличивается на 3–4 %, водопоглощение снижается на 10–15 %, а прочность повышается почти в 2 раза.

Полусухие порошкообразные массы требуют больших усилий при уплотнении. При производстве стеновых керамических изде-

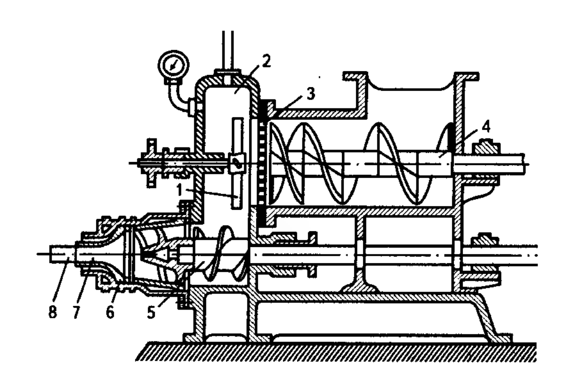


Рис. 5.4. Ленточный вакуум-пресс: 1 – смесительная камера; 2 – вакуум-камера; 3 – перфорированная перегородка; 4 – лопастной винт; 5 – шнековый вал; 6 – прессующая головка; 7 – мундштук; 8 – глиняный брус

лий наиболее широкое применение получил способ прессования. Получение изделия заданной формы обеспечивается сближением частиц, ростом поверхности их контакта, проявлением ван-дер-ваальсовых и капиллярных сил.

Масса засыпается на нижний штемпель 1 (рис. 5.5) в пресс-форму 2 на высоту h_1 и уплотняется верхним штемпелем 3 до высоты h_2, при этом штемпель опускается на величину h_3.

Прессуемая смесь – сложная система зерен твердого материала, воды и воздуха. Каждая составляющая массы влияет на ее способность к уплотнению. Для повышения плотности сырца необходимо использовать порошки с непрерывной гранулометрией . Наличие крупных зерен (>3 мм) вызывает крошение сырца. Тонкодисперсные частицы затрудняют удаление воздуха из прессовки в ходе ее сжатия. Вода, присутствующая в системе, снижает трение между частицами, обеспечивает их скольжение и более плотную упаковку. Чем выше влажность, тем меньшим может быть давление прессования.

Процесс прессования можно разделить на несколько стадий. Начальная заключается в перемещении частиц в направлении мос-

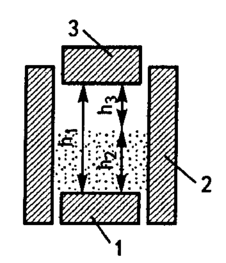


Рис. 5.5. Принципиальная схема полусухого прессования: 1 – нижний штемпель; 2 – пресс-форма; 3 – прессующий штемпель

тиков и арок, возникающих в свободно насыпанном порошке. При этом достигается более устойчивое положение структурных элементов материала, увеличивается плотность укладки за счет устранения крупных пор. Однако площадь контактов частиц меняется незначительно и прочность полуфабриката на этом этапе низкая. При дальнейшем наращивании давления прессования частицы порошка уже не могут свободно перемещаться в поры и начинается деформация частиц. Сначала скалываются выступы на поверхности частиц (хрупкая деформация), затем последние под действием сил сжатия затекают в поры (упругая и пластическая деформации). С увеличением давления прессования степень деформации частиц возрастает и, как следствие, увеличивается поверхность контактов частиц.

Большое значение для формирования структуры полуфабриката имеет не только поведение зерен сжимаемого заполнителя, но и явления, происходящие в жидкой и газообразной фазе системы. Рыхлосвязанная вода отжимается в поровое пространство. По мере сжатия массы и уменьшения общего объема пор доля жидкости в объеме растет, пока не станет равной суммарному объему пор. Такое состояние системы называют критической плотностью, а давление, при котором оно наступает – критическим $P_{кр}$. При переходе за критическое давление дальнейшее сжатие системы целиком сводится к обратимой упругой деформации.

Воздух вовлекается в глиняную массу при перемешивании. При прессовании большая часть его удаляется, но значительное количество еще остается в составе массы. Сжатый в направлении приложенных усилий воздух после снятия прессующей нагрузки расширяется, что может вызывать растрескивание сырца. Упругие деформации тем выше, чем больше давление прессования.

При прессовании особенно остро возникает проблема равноплотности. С увеличением хода штемпеля (h_3) высота прессовки $h_2 < 2$ уменьшается, сила трения массы о стенки формы возрастает и давление внутри формуемого изделия падает тем больше, чем дальше уплотняющиеся слои находятся от поверхности приложения нагрузки. Отсюда плотность сырца по толщине прессовки неодинакова: она максимальна со стороны прессующего штемпеля и минимальна в наиболее удаленных от него слоях изделия. Перепады давления и плотности по толщине изделия могут быть снижены пластификацией массы, введением поверхностно-активных добавок, двухсторонним прессованием.

Выбор конкретного типа пресса, величины прессующего давления и влажности массы определяется технологическими свойствами используемой глины. На кирпичных заводах для полусу-

хого формования нашли применение ротационные и ротационно-рычажные прессы с двухсторонним плавно нарастающим давлением и пресс-формами, расположенными на периферии вращающегося стола-ротора. При прессовании крупных камней хорошо зарекомендовал себя гидравлический пресс с плавным нарастанием давления.

Сформованный сырец-полуфабрикат направляется на сушку. Значимость сушки, которая сопровождает получение всех силикатных материалов, в производстве керамики особенно велика, так как только в этой ветви силикатной технологии сушке подвергают не сырье, а сформованный полуфабрикат.

Сушка – искусственный или естественный процесс удаления влаги из материалов, протекающий при условии, что парциальное давление водяных паров на поверхности высушиваемого материала больше, чем в окружающей среде. Для удаления влаги из материала при сушке необходимо подвести определенное количество теплоты, соответствующее теоретическому расходу на испарение удаляемой влаги и компенсацию тепловых потерь в сушильном устройстве.

Сушка керамического полуфабриката должна обеспечить необходимую прочность, позволяющую рационально размещать его в обжигательных печах; завершение объемных изменений материала, связанных с удалением жидкости, а также предотвратить появление дефектов (трещин, разрывов, вздутий и пр.), которые могут возникать из-за интенсивного газовыделения при испарении воды или разложении органических соединений в теле обжигаемого изделия.

Процесс сушки можно разделить на три периода:

- нагрева материала, сопровождающийся нарастанием его температуры до температуры мокрого термометра и увеличением скорости сушки до некоторой максимальной величины (dU/dt);
- постоянной скорости сушки, в течение которого поверхность материала остается водонасыщенной, убыль воды в единицу времени постоянна и приблизительно равна скорости испарения воды со свободной поверхности;
- падающей скорости сушки, когда поверхность материала уже не является водонасыщенной, и скорость сушки с уменьшением влаги падает. При этом влага испаряется в определенной зоне, которая по мере уменьшения влажности материала перемещается от периферии зерна (полуфабриката) к его центру (рис. 5.6).

Процесс сушки неизбежно сопровождается усадкой материала. Если скорость диффузии воды из внутренних слоев сырца будет равной или несколько больше скорости внешней диффузии вла-

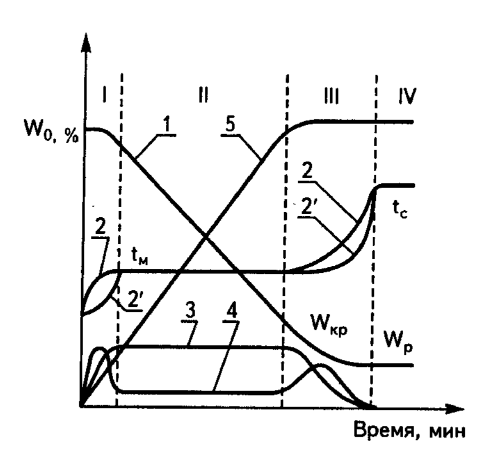


Рис. 5.6. Диаграмма сушки полуфабриката: I – период прогрева; II – период постоянной скорости сушки; III – период падающей скорости сушки; IV – гигроскопическое состояние; 1 – влажность; 2 и 2' – температура поверхности и центра; 3 – скорость сушки; 4 – градиент температуры; 5 – усадка

ги с его поверхности, то усадка будет происходить равномерно без возникновения больших напряжений внутри изделия. Если же скорость диффузии влаги с поверхности изделия будет больше скорости диффузии из внутренних слоев (например, при большой скорости и температуре теплоносителя), поверхностные слои его сохнут заметно быстрее внутренних, что приводит к короблению, деформации и растрескиванию изделий. Даже микроскопические трещины, невидимые глазом, могут в ходе последующего обжига привести к существенному ухудшению качества и даже к разрушению изделий.

Сушка глиняных изделий может производиться в естественных условиях, однако в этом случае она зависит от погоды и идет очень медленно (7–20 сут. в зависимости от начальной влажности и габаритов изделия). В основном используют искусственную сушку, что значительно сокращает продолжительность производственного цикла. Сушильным агентом, как правило, служит воздух, нагреваемый до определенной температуры в зоне охлаждения обжиговых агрегатов или в специальных нагревательных устройствах (паровых калориферах и др.). Очень часто в качестве сушильного агента используют дымовые газы от обжиговых печей.

Оптимальный режим сушки, подбираемый опытным путем, должен обеспечивать получение высококачественных бездефектных изделий с заданной влажностью в возможно короткие сроки с наименьшими затратами теплоты и энергии. Допустимая скорость сушки определяется в первую очередь пластичностью вы-

сушиваемого материала и влажностью полуфабриката. Чем выше пластичность и влажность массы, тем больше усадка полуфабриката и тем осторожнее должен быть режим сушки.

Поскольку конкретный способ формования изделий определяет влажность формуемых масс, то, соответственно, выбор режима сушки полуфабриката тесно связан со способом его формования. Проще и быстрее можно высушивать полуфабрикат изделий, отпрессованный из полусухих порошков, отличающийся малой влажностью (до 8–10%) и, следовательно, отсутствием существенных объемных изменений при сушке.

Ускорение процесса сушки и уменьшение брака может быть достигнуто увеличением скорости внутренней диффузии до скорости внешней диффузии, тщательной обработкой массы и уменьшением начальной влажности изделия, уменьшением воздушной усадки массы за счет введения отощающих добавок, повышением капиллярности масс за счет введения электролитов. Наиболее действенным и экономичным способом увеличения скорости внутренней диффузии является предварительный подогрев массы, например при увлажнении ее не водой, а паром.

Для сушки кирпича используют сушилки периодического (камерные) и непрерывного действия (туннельные).

Сушилка камерная (рис.5.7) может быть выполнена из кирпича, шиферных плит или алюминиевых листов с утеплителем из шлаковаты или базальтового волокна. Ширину рабочей камеры выбирают с таким расчетом, чтобы пакеты на поддонах можно было загружать с помощью электропогрузчиков, длина камеры составляет 3–5 м, а высота 2–2,5 м. Загрузка, все стадии сушки и выгрузка полуфабриката происходят в одном рабочем пространстве через определенные промежутки времени. Сырец подается в сушилку на вагонетках. Удельный расход теплоты составляет 8,4–10,4 МДж на 1 кг испаряемой влаги. КПД камерных сушилок составляет 15–30% при использовании дымовых газов печей и 37–51% при паровом обогреве с рециркуляцией. Их недостаток – значительные потери времени (до 10%) и теплоты при загрузке и выгрузке изделий, что является естественным следствием периодичности работы, а также неравномерность сушки.

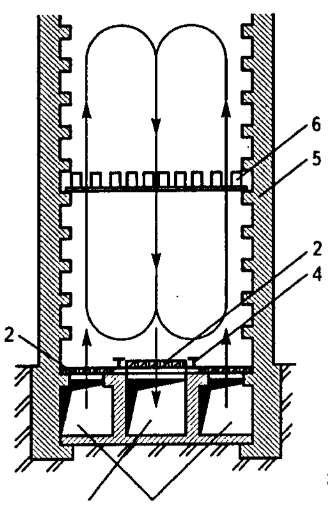


Рис. 5.7. Схема камерного сушила:
1 – подводящие каналы; 2 – щели;
3 – отводящий канал; 4 – рельсовый путь;
5 – сушильная рама; 6 – изделие

В тоннельных сушилках непрерывного действия (рис. 5.8) стационарные условия сушки обеспечиваются в каждом участке сушилки, причем сырец последовательно проходит каждый участок в процессе высушивания. Процесс сушки полностью завершается за время прохождения сырца через сушилку.

Тоннельные сушилки непрерывного действия – прямые тоннели, в которых перемещаются вагонетки с сырцом. Теплоноситель движется противотоком, его температура и влажность меняются по длине печи и поддерживаются постоянными во времени для отдельных зон. Длительность сушки для кирпича-сырца составляет 40–46 ч. КПД тоннельных сушилок составляет 23–45%. Благодаря непрерывности и равномерности процесса сушки, постоянству режима, отсутствию потерь времени на загрузку и выгрузку срок сушки в тоннельных сушилках на 20–30% меньше, чем в камерных, а производительность таких линий на 15–20% выше, что ведет к снижению себестоимости на 2–3%. В настоящее время около 70% изготавливаемого кирпича сушат в тоннельных сушилках. Их преимущества: непрерывность процесса сушки, высокая степень механизации, постоянство температурного и влажностного режимов. Недостатки: несколько больший расход теплоносителя, высокая металлоемкость и более сложная переналадка тепловлажностного режима при изменении ассортимента высушиваемых изделий.

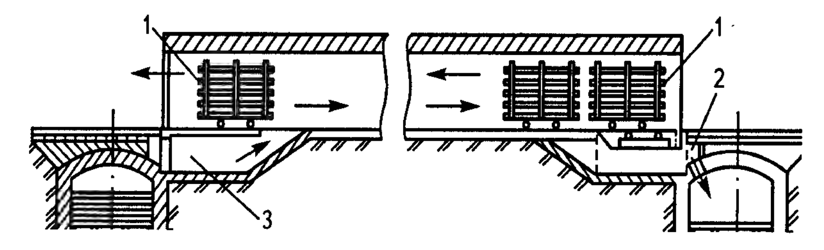


Рис. 5.8. Схема тоннельного сушила: 1 – вагонетка; 2 – отводящий канал; 3 – канал, подводящий теплоноситель

Специфика высокотемпературных процессов в производстве керамики состоит в том, что в отличие от других ветвей силикатной технологии в керамике, как правило, обжигу подвергают полуфабрикат изделий. В результате физико-химических процессов, происходящих при высоких температурах, глинистое вещество и другие компоненты уплотняются (спекаются), придавая изделию прочность и плотность, т.е. полуфабрикат превращается в готовое изделие. Химические и физические процессы, протекающие при обжиге, предопределяют состав и характер образующихся фаз, их соотношение, размер, форму и взаимное расположение, а также изменение массы и объема обжигаемого изделия.

Совокупность этих процессов, приводящих в итоге к уплотнению и упрочнению обжигаемого материала объединяют термином «спекание». При спекании происходит переход коагуляционной структуры в конденсационно-кристаллизационную, в результате чего полуфабрикат, состоящий из слабосвязанных частиц, объединяемых преимущественно силами трения и адгезии, превращается в единое твердое тело, прочность которого предопределяется его плотностью и соответственно межатомными силами, действующими в кристаллических и стекловидной фазах.

С точки зрения изменения свойств, в т. ч. фазового состава весь процесс обжига может быть разделен на четыре периода. Их особенности наглядно иллюстрирует зависимость от температуры группы свойств, характеризующих изменения полуфабриката-изделия в ходе обжига: кажущейся плотности (ρ), пористости (общей П, открытой $П_о$ и закрытой $П_з$) и линейной усадки $\alpha_{лин.}$ (рис. 5.9).

Первый этап характеризует процесс до начала собственно спекания. В это время плотность и пористость практически не меняются, а линейные размеры несколько увеличиваются за счет термического расширения. Второй этап обжига — период спекания, когда наблюдается усадка материала, увеличение его плотности и снижение пористости. Третий период обжига соответствует так называемому «интервалу спекшегося состояния». Это интервал между температурой полного спекания и температурой начала деформации изделия. Его величина колеблется от 10–20°С (для неспекающихся глин) до 100–250°С (для глин хорошо спекающихся). В этот период достигаются максимальные значения плотности и усадки. Наконец, в четвертом периоде может наблюдаться вспучивание материала и происходить деформация изделий за счет их размягчения, что свидетельствует о нарушении режима обжига и «пережоге» изделий.

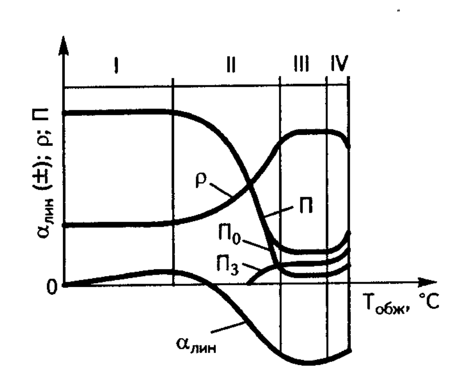


Рис. 5.9. Зависимость плотности (ρ), пористости (П), пористости открытой ($П_о$), пористости закрытой ($П_з$) и линейной усадки ($б_{лин.}$) керамического полуфабриката от температуры обжига. I-IV – периоды обжига

С точки зрения организации технологического процесса цикл обжига керамики складывается из трех периодов: нагревания, выдержки при конечной температуре обжига и охлаждения.

Период нагревания преследует цель нагреть изделие до заданной температуры без разрушения. В связи с этим приходится лимитировать скорость нагрева изделий, учитывая ряд факторов. Удаление остатков воды из пор при излишне высокой скорости нагрева может привести к резкому увеличению давления пара внутри обжигаемого изделия, что приведет к «взрывному» его разрушению. Если до начала интенсивного спекания материала не успевают завершиться процессы удаления химически связанной воды и разложение органических остатков, то выделение газообразных веществ в системе может привести к вспучиванию материала.

В обжигаемом материале возможно возникновение и механических напряжений. Они могут быть обусловлены как термическим расширением отдельных его частей, так и огневой усадкой изделий. Механические напряжения, обусловленные термическим расширением, обычно возникают при нагревании до температуры порядка 1000°С. Это заставляет замедлять или даже приостанавливать нагревание непосредственно перед началом спекания с тем, чтобы заранее выровнять распределение температур в теле изделий и создать благоприятные условия для равномерной усадки в различных частях изделий.

Выдержка при конечной температуре должна обеспечить полное завершение химических реакций и фазовых превращений и необходимую степень спекания материала. Эти параметры можно в известных пределах варьировать с получением аналогичных результатов, т.е. либо снижать температуру, повышая длительность обжига, либо наоборот. С технико-экономической точки зрения (расход топлива, производительность печей) более рационален короткий обжиг при высоких температурах.

В период охлаждения в теле изделия могут возникнуть термические напряжения, обратные по знаку напряжениям, вызывае-

мым термическим расширением. В тех случаях, когда в изделии происходит затвердевание жидкой фазы, необходимо учитывать влияние скорости охлаждения на ход этого процесса, поскольку в зависимости от условий охлаждения расплав может затвердеть в виде стекловидной фазы или закристаллизоваться.

Обжиг кирпича производят в печах непрерывного действия – кольцевых или тоннельных при температуре 950–1050°С в зависимости от вида используемого сырья. Длительность обжига составляет: в кольцевых печах 1,5–3 сут, в тоннельных 18–24 ч. Удельная производительность печей, оцениваемая съемом в штуках условного кирпича с 1 $м^3$, составляет для кольцевых печей 1800–2000 шт/$м^3$, для тоннельных –4000–6000 шт/$м^3$.

Кольцевые печи представляют собой замкнутый обжигательный канал, в котором условно различают пять зон: сушки, подогрева, обжига, закала и охлаждения, а также там имеются пустые камеры, в которых происходит загрузка сырца и выгрузка обожженных изделий. Сам сырец в печи неподвижен. Непрерывность процесса обеспечивается перемещением тепловых зон за счет последовательного сжигания топлива в различных камерах. В любой момент времени почти весь канал занят обжигаемым сырцом, за исключением разрыва на одном участке в 2–3 камеры. С одной стороны разрыва происходит загрузка сырца, а с другой – выгрузка готового кирпича. Холодный воздух, поступающий через открытые ходки свободных камер, охлаждает обожженный кирпич и нагретым используется для горения в зоне обжига. Дымовые газы из зоны обжига просасываются в камеры подогрева и сушки.

К основным недостаткам кольцевых печей относятся: невозможность получения в обычных условиях восстановительной среды, тяжелые условия труда, высокая трудоемкость обжига, трудность механизации садки и выгрузки кирпича. Это обусловливает постепенную замену кольцевых печей на тоннельные. В то же время на действующих кирпичных заводах этот тип печей достаточно распространен.

В тоннельных печах (рис. 5.10)полуфабрикат обжигают на вагонетках, передвигающихся вдоль печи по рельсам. Длина канала печи составляет 65–140 м, ширина 1,1–3,1 м. Тоннельная печь имеет три зоны: подогрева, обжига и охлаждения, через которые последовательно проходит обжигаемый материал. Наличие стабильных температурных зон и перемещение материала в противотоке с горячими газами позволяет поднять температуру обжига до 1050–1100°С и интенсифицировать процесс спекания.

Тоннельные печи по сравнению с кольцевыми обеспечивают более высокий съем кирпича с 1 $м^3$ печного канала, при этом резко

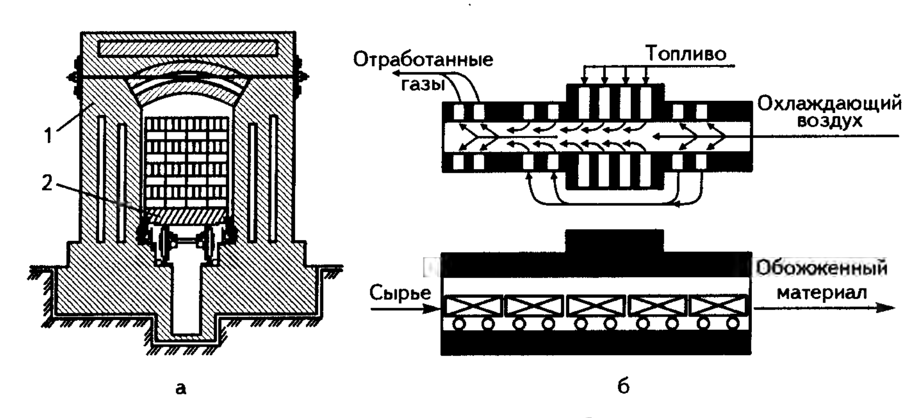


Рис. 5.10. Тоннельная печь (а): 1 – корпус печи; 2 – вагонетка с кирпичом; (б) – схема движения газов и материала в тоннельной печи

улучшаются условия труда, повышаются технико-экономические показатели, снижается брак, сокращается продолжительность обжига и создаются благоприятные условия для автоматизации технологического процесса.

Кирпич разделяют на марки 300, 250, 200, 150, 125, 100 и 75. Высокомарочный кирпич (М150 и более) должен иметь водопоглощение не менее 6%, а кирпич остальных марок – не менее 8%. По морозостойкости кирпич подразделяют на четыре марки: F15,25, 35 и 50. Искривление ребер и граней кирпича не должно превышать 3 мм, механические повреждения не допускаются. Недожог и пережог запрещены. Первый обладает недостаточной прочностью и морозостойкостью, а второй, как правило, имеет искривленную форму.

Кирпич керамический обыкновенный применяют для кладки наружных и внутренних стен, столбов, сводов и других несущих конструкций. Их массивность вызывает непроизводительные затраты материальных и трудовых ресурсов, увеличивает сроки строительства, удорожает его. Это обусловило организацию выпуска эффективных керамических стеновых материалов: пустотелой и пористой керамики. К эффективным относят стеновые изделия со средней плотностью менее 1450 кг/$м^3$. Они позволяют сократить себестоимость продукции на 10–25%, трудовые затраты – на 10–30%, расход сырья – на 20–30%, расход топлива – на 10–30%.

Кирпич керамический пустотелый изготовляют из легкоплавких глин с добавками или без них пластическим и полусухим способом. Массу для его производства готовят более тщательно, формование производят на вакуумных прессах со специальными приспособлениями (кернами) для образования пустот в кирпиче.

Марки пустотелого кирпича от 250 до 75, по морозостойкости он не уступает кирпичу полнотелому. Его применяют для несущих наружных и внутренних стен, перегородок и др.

Кирпич строительный легкий изготовляют по обычной технологической схеме формованием и обжигом диатомитов и трепелов с добавкой глины или глинистых масс с выгорающими добавками. Такой кирпич имеет меньшую плотность и теплопроводность. Его выпускают размером 250×120×88 мм, плотностью 700–1450 кг/м^3, прочностью при сжатии 3,5–10 МПа, морозостойкостью не менее F10.

Изделия строительной керамики нашли широкое применение и для облицовки зданий. Наряду с высокой прочностью и небольшой массой их отличают хорошие декоративные свойства. Наиболее широкое распространение из изделий фасадной керамики получили лицевой кирпич и камни керамические лицевые.

Их укладывают вместе с кладкой стены, и они служат не только декоративным оформлением, но и конструктивным несущим элементом. Сырьем для их производства служат глины, приобретающие при обжиге различную равномерную окраску. Предпочтение отдают глинам, имеющим при обжиге более светлые тона.

Лицевые керамические кирпичи и камни изготовляют по типовой технологической схеме, однако сырье перерабатывают более тщательно. При использовании рыхлых, легко размокающих глин, не имеющих каменистых включений, ограничиваются следующей схемой: ящичный подаватель – дезинтеграторные вальцы – двухвальный смеситель – бегуны мокрого помола или дырчатые вальцы. При наличии в глинах каменистых включений устанавливают 2–3 пары вальцов тонкого помола. При использовании плотных глин, плохо размокающих в воде, рекомендуется сухая подготовка, а еще лучше шликерная, обеспечивающая удаление вредных включений.

При использовании сухого способа подготовки глину дробят в вальцах грубого помола, высушивают в сушильном барабане до влажности 8–12% и направляют на склад для вылеживания. Выдержанную глину измельчают в дезинтеграторе, просеивают через вибросито, отделяют на магнитном сепараторе включения металла. Подготовленную глину смешивают с шамотом сначала в сухом состоянии, а затем в отдельном смесителе при влажности 18–22%. Переработка массы завершается в вакуум-прессах, по выходе из которых глиняный брус разрезают на изделия заданных размеров. Сушку сырца производят в тоннельных сушилках в течение 15–30 ч при температуре теплоносителя 120–140°С, обжиг – в тоннельных печах при 900–1100°С в течение 25–30 ч в зависимости от состава исходной массы.

Изготовляют лицевые кирпичи и камни сплошными и пустотелыми. Лицевая поверхность может быть гладкой, офактуренной или глазурованной. Их выпускают марок 75, 100, 125 и 150, водопоглощение – не менее 6% (для кирпича и камней из глин беложгущихся не более 12%, из остальных глин – не более 14%), морозостойкость не менее F25.

Кирпич и камни лицевые сплошные и пустотелые применяют для лицевой кладки фасадов, ведущейся одновременно с кладкой стен, а также для внутренней облицовки складов, заводских цехов, садовопарковых ограждений.

5.4. Производство теплоизоляционных материалов

Теплоизоляционными называют материалы, отличающиеся низкой теплопроводностью и применяемые для тепловой изоляции тепловых агрегатов строительных конструкций, промышленного оборудования и трубопроводов. Их использование способствует снижению материалоемкости строительства, снижению расхода топлива на отопление зданий и производство различных промышленных продуктов. Общий признак теплоизоляционных материалов – высокая пористость, которая достигается различными технологическими приемами.

Из керамических теплоизоляционных материалов наибольшее распространение получили пористые заполнители, используемые как пористые засыпки, а также для приготовления легких бетонов. К ним относятся керамзит и аглопорит. Их получают в виде гравия, щебня и песка в результате термической обработки глинистого, шлакового, зольного и других видов сырья. Высокая пористость керамзита и аглопорита обеспечивается вспучиванием минерального сырья при обжиге за счет выделения газообразных продуктов при выгорании органических примесей и специальных добавок-порообразователей, парообразования и других процессов. В период вспучивания значительная часть шихты переходит в расплав, который однако имеет определенную вязкость для удержания газообразных продуктов.

Керамзит занимает первое место по объему производства из всех искусственных пористых заполнителей. Для его изготовления наиболее пригодны легкоплавкие глинистые породы, способные вспучиваться при обжиге. Химический состав таких пород (%–масс.): SiO_2 – 50–55; Al_2O_3 – 15–25; CaO – до 3; MgO – до 4;

$(Fe_2O_3 + FeO)$ – 3,5–10; $(Na_2O + K_2O)$ – 3,5–5. В них не должно содержаться более 30% песчаных и пылеватых частиц и более 1–2% тонкодисперсных органических примесей. Применяют также в качестве сырья для производства керамзита золу ТЭЦ или золошлаковую смесь. Керамзитовое сырье должно иметь коэффициент вспучиваемости (отношение объема вспученной гранулы к объему сырцовой) не менее 2, температуру обжига не выше 1250°С, интервал вспучивания не менее 50°С.

Различают сухой, пластический и мокрый способ производства керамзита. Наибольшее распространение получил пластический способ (рис. 5.11), при котором из рыхлого глинистого сырья после его предварительной переработки до состояния пластической массы формуют гранулы с влажностью до 20%, которые после подсушки направляют во вращающуюся печь. Для улучшения свойств керамзита в глиняную массу иногда вводят железистые или органические добавки. Обжиг производят во вращающихся печах. Гранулы сначала постепенно нагревают до 200–600°С, а затем быстро поднимают температуру до 1400°С. После обжига керамзит охлаждают, фракционируют и подают на склад готовой продукции.

Мокрый (шликерный) способ используют при неоднородном, хорошо размокаемом сырье, которое распускается до шликера с влажностью около 50%. Шликер подают во вращающуюся печь, где происходит окатывание и вспучивание гранул. Длина печи 40–50 мм, длительность обжига 30–60 мин.

Сухой способ применяют при использовании плохо размокающего камнеподобного глинистого сырья (сланца, шунгита и др.). Тонкоизмельченную сырьевую смесь гранулируют в тарельчатом грануляторе, подсушивают в сушильном барабане и направляют на обжиг.

Основная характеристика керамзита – насыпная плотность: у гравия – 185–850, у песка – 430–1100 кг/м^3. Прочность пористых

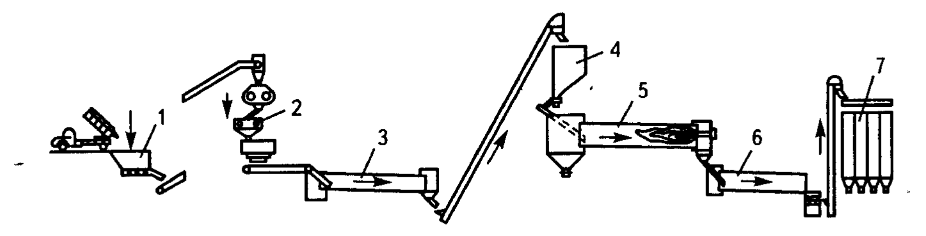


Рис. 5.11. Технологическая схема производства керамзитового гравия пластическим способом: 1 – питатель; 2 – глиноперерабатывающий агрегат; 3 – сушильный барабан; 4 – бункер печи; 5 – вращающаяся печь; 6 – холодильник; 7 – бункер гравия

заполнителей определяют сдавливанием зерен в цилиндре стальным пуансоном на заданную глубину. Она составляет 0,3–6 МПа в зависимости от плотности. Водопоглощение заполнителя зависит как от величины общей пористости, так и от структуры порового пространства. Значительно снижает водопоглощение наличие на поверхности зерен (преимущественно у гравия) оплавленной корочки. Морозостойкость керамзита должна быть не менее 15 циклов.

Аглопорит получают в виде щебня спеканием малопластичных глинистых пород, которые при обжиге не вспучиваются, промышленных отходов добычи или обогащения углей, топливных шлаков или золы ТЭЦ. В шихту для производства аглопорита вводят топливную добавку – каменный уголь (6–12%). При подготовке шихты сырье дробят, размалывают, смешивают и гранулируют. Зерновой состав шихты должен обеспечивать газопроницаемость ее слоя.

Основная технологическая операция при производстве аглопорита – спекание шихты на решетке агломерационной машины (рис. 5.12).

Под решеткой в вакуум-камере создают разряжение, благодаря которому происходит просос воздуха через шихту. За счет горения угля в шихте развивается температура до 1000°С и выше, что приводит к ее спеканию в виде пористой остеклованной массы. Спекшийся аглопоритовый корж дробят на щебень и песок.

Аглопоритовый щебень выпускают крупностью 5–40 мм шести марок по насыпной плотности (кг/м^3): 400, 500, 600, 700, 800 и 900. Прочность аглопоритового щебня при равной плотности значительно меньше, чем у керамзита. Требования по морозостойкости аглопорита аналогичны требованиям к керамзитовому гравию. Потеря массы пробы аглопоритового щебня при прокаливании – не более 3%. Дополнительно предъявляется требование к стойкости против силикатного и железистого распада.

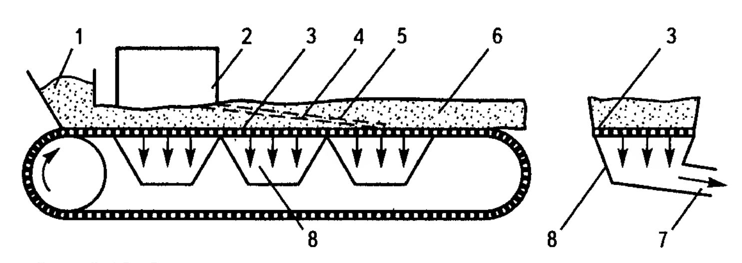


Рис. 5.12. Схема агломерационной машины: 1 – загрузка шихты; 2 – зажигательный горн; 3 – колосниковая решетка; 4 – слой спекаемой шихты; 5 – зона горения топлива; 6 – спекшийся корж; 7 – отсос газов; 8 – вакуум-камера

Разработана также технология производства аглопоритового гравия из золы ТЭЦ, по которой в результате агломерации сырья образуется не корж, а обожженные гранулы. Сущность технологии заключается в получении сырцовых зольных гранул крупностью 10–20 мм, укладке их на колосники ленточной агломерационной машины слоем толщиной 200–300 мм и в термической обработке. Горн агломерационной машины состоит из двух секций – подсушки и зажигания. Слой гранул сначала подсушивается и подогревается, а затем производится зажигание и обжиг. Благодаря высокой газопроницаемости через слой шихты просасывается большое количество воздуха, в результате чего создается окислительная среда и гранулы между собой не спекаются. Для производства аглопоритового гравия используются золы с интервалом плавкости не менее 50–100°С и содержанием оксида железа не менее 4%.

Прочность аглопоритового гравия выше, чем щебня. Его выпускают четырех марок по насыпной плотности (кг/м^3): 500, 600, 700, 800 и семи марок по прочности – от П50 (предел прочности при сдавливании в цилиндре 1–1,3 МПа) до П250 (3 МПа и более).

Наряду с керамзитом и аглопоритом нашли применение и другие виды керамических теплоизоляционных изделий, как разновидности высокопористой керамики, получаемой из керамических масс путем их поризации или введения в них тугоплавких пористых заполнителей. Отформованные из этих масс изделия сушат, а затем обжигают при высоких температурах. В зависимости от исходного сырья керамические теплоизоляционные изделия делят на диатомитовые (трепельные), шамотные, перлито- или вермикулитокерамические, керамоволокнистые и др. (табл. 5.1).

Таблица 5.1

ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАМИЧЕСКИХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Изделия	Средняя плотность, кг/м^3	$R_{сж}$ не менее, МПа	Теплопроводность, Вт/(м•°С) при температуре	
			50	350
Диктомитовые обжиговые с выгорающей добавкой марок Д-500	421–525	0,6	0,116	0,186
Т-700	631–735		0,175	0,27
Пенодиатомитовые обжиговые	365–420	0,6–0,81	0,09–0,099	0,13–0,14
Шамотные марок ультралегковес ШЛБ-0,4 пенолегковес ШЛБ-0,8	400 800	0,8–1,2 2–2,5	0,13 –	0,15 0,545
Керамоперлит	200–400	0,5–1	0,07	0,087
Керамоперлитофосфатные	250–400	0,5–1	0,07	0,09
Керамвол (70% волокна)	700–800	7–9	0,13–0,186 при 600°С	

Керамические теплоизоляционные изделия в виде кирпичей, скорлуп, сегментов, плит используют для тепловой изоляции печей, топок, промышленного оборудования при температуре изолируемых поверхностей до 1100°С.

5.5. Производство керамических труб и химически стойкой керамики

Керамические трубы – изделия, применяемые в мелиоративном строительстве для осушения местности, сбора и отвода грунтовых вод (дренажные трубы), а также сооружения канализационных сетей, по которым отводятся хозяйственные и промышленные воды (канализационные трубы).

Дренажные трубы имеют длину 333 и 500 мм с внутренним диаметром 50–300 мм при толщине стенок 11–25 мм. Их наружная поверхность может быть гладкой, цилиндрической или шести-, восьмигранной. Внутренняя поверхность трубы – гладкая, керамическое тело в изломе должно иметь однородную структуру. Пористость дренажных труб 12–18%. С целью повышения водопроницаемости их изготавливают перфорированными – с узкими продольными канавками или прорезями. Морозостойкость дренажных труб должна быть не менее 15 циклов. Механическую прочность оценивают по величине внешней сжимающей нагрузки, которую выдерживает изделие, не разрушаясь. В зависимости от диаметра трубы эта величина должна быть не менее 3,5–5 кН.

Сырьем для производства дренажных труб служат пластичные глины. В качестве отощающих материалов используют шамот, песок и дегидратированную глину. Для повышения пористости в сырьевую массу добавляют 2–3% тонкомолотого угля.

Массу готовят в основном пластическим способом. Глину измельчают на бегунах и вальцах, выдерживают 8–15 сут и для гомогенизации пропускают через глинорастиратель. Формуют трубы на ленточных вакуумных прессах: трубы малого диаметра – на прессах горизонтальных, большого диаметра – на вертикальных. Резку выдавливаемого полуфабриката осуществляют в момент остановки агрегата.

Сушат дренажные трубы в горизонтальном (при малом диаметре) или вертикальном (при большом диаметре) положении в ка-

мерных или тоннельных сушилах. В тоннельном сушиле продолжительность сушки труб диаметром 50 мм – 10–22 ч, диаметром 75–100 мм – 18–30 ч, а диаметром 125–200 мм – 18–60 ч. У перфорированных труб длительность как сушки, так и обжига сокращается на 20%.

Обжиг труб производят в кольцевых или тоннельных печах при температуре 920–1000°С. Длительность обжига в тоннельных печах 22–45 ч. После обжига трубы разбраковывают и укладывают на складе в штабеля раздельно по диаметрам.

Трубы керамические канализационные – пустотелые цилиндры, глазурованные с внутренней и наружной стороны, длиной 800–1000 мм, диаметром 150–600 мм, с раструбом с одной стороны. Внутренняя сторона раструба и наружная сторона ствола трубы имеют резьбы, обеспечивающие плотное соединение на цементном растворе. Водопоглощение канализационных труб должно быть не более 8%, кислотостойкость – не менее 93%. Трубы должны выдерживать внутреннее гидравлическое давление не менее 0,15 МПа и внешнюю сжимающую нагрузку – 20–30 кН.

Изготовляют трубы керамические канализационные из тугоплавких или огнеупорных глин с отощающими добавками (тонкомолотым шамотом или кварцевым песком) или без них. Количество шамота достигает 35–40%. Иногда часть шамота заменяют песком.

Керамическая масса для труб требует особенно тщательной подготовки. Обычно ее готовят пластическим способом. Технологическая схема представлена на рис. 5.13.

Глину освобождают от крупных камней и подвергают грубому помолу, после чего подсушивают, измельчают в дезинтеграторах и просеивают. Одновременно идет приготовление из глины шамота, т.е. измельчение и увлажнение глины, ее обжиг на шамот и дробление шамота. Отдозированные глину и шамот подают последовательно в два глиносмесителя. В первом осуществляют сухое перемешивание отдозированных глины и шамота, а во втором – влажное перемешивание до заданной формовочной влажности. Из приготовленной массы на ленточных прессах формуют валюшки, которые направляют на вылеживание в камеры. Выдержанные валюшки следуют в формовочное отделение. Формуют трубы на специальных трубных прессах, на которых одновременно с телом трубы формуется раструб. Сформованную трубу подвяливают в естественных условиях в деревянном футляре до влажности 16–17%, что позволяет в дальнейшем интенсифицировать процесс сушки, а затем подвергают оправке и отрезке. Формование канализационных труб может быть также осуществлено ме-

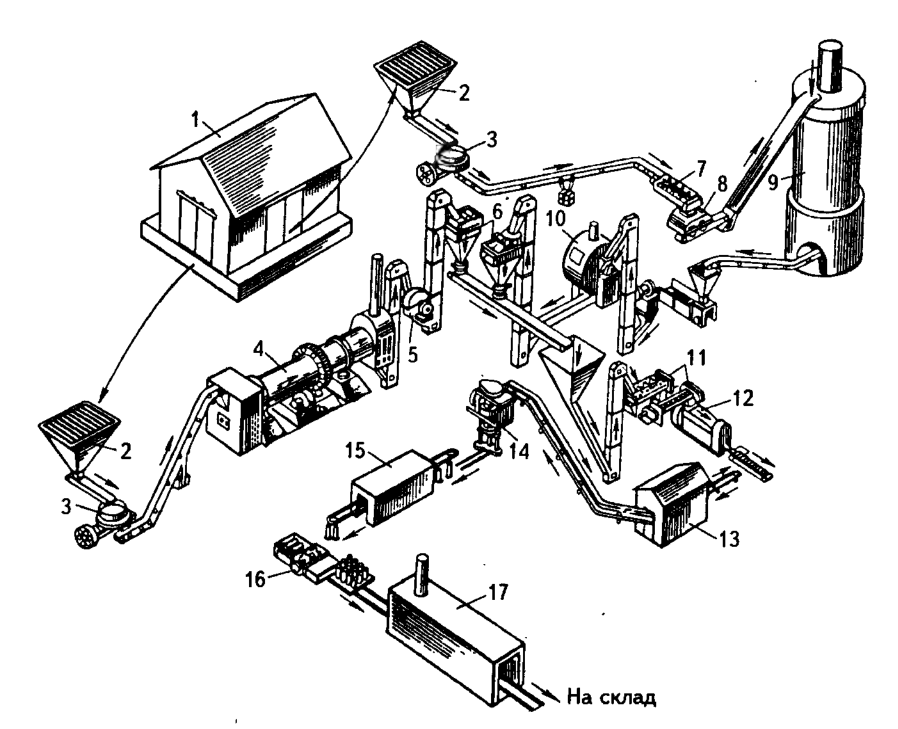


Рис. 5.13. Технологическая схема производства керамических канализационных труб: 1 – склад сырья; 2 – бункер с решеткой; 3 – стругач измельчения глины; 4 – сушильный барабан; 5 – дезинтегратор; 6 – дозатор глины и шамота 7 – смесительный шнек; 8 – брикетирующие вальцы; 9 – шахтная печь для обжига глины на шамот; 10 – измельчитель шамота; 11 – шнек для смешения глины с шамотом и увлажнения; 12 – формовочный пресс; 13 – склад выдерживания полуфабриката; 14 – трубный пресс; 15 – тоннельная сушилка; 16 – ванна для глазурования труб; 17 – тоннельная печь

тодом гидростатического прессования в резиновых формах, для чего используют пресс-порошки с влажностью 7–11%.

Сушку труб во избежание деформации ведут в вертикальном положении раструбом вверх в тоннельных сушилах при температуре теплоносителя на входе 140–180°С. Длительность подвяливания 18–20 ч, сушки 24–26 ч. Высушенные до влажности 4–5% трубы направляют на глазурование, которое производят погружением или поливом, реже пульверизацией. Трубы покрывают глазурью снаружи и изнутри после чего их обжигают в тоннельных печах при температуре 1150–1200°С. Длительность обжига труб диаметром 250–600 мм в тоннельных печах 5–50 ч.

Керамические материалы относятся к группе кислотостойких материалов, поскольку они способны длительно противостоять воздействию различных химических реагентов – кислот, щелочей

и др. При определении кислотостойкости в качестве реагента используют H_2SO_4 с плотностью 1,84 г/см или 24%-ный раствор HCl, а при определении щелочестойкости – 35%-ный раствор $NaOH$. Оценивают кислото- и щелочестойкость материала по потерям массы после обработки его кислотой (щелочью), выраженным в % к массе до обработки.

По структуре и свойствам *химически стойкие керамические материалы* делят на две группы: а) грубозернистые и пористые, к которым относятся химически стойкие кирпич и плитки для кладки фундаментов, футеровки химической аппаратуры, а также насадочные изделия для заполнения различных колонн и теплообменников; б) тонкозернистые, плотные, спекшиеся и полуспекшиеся, к которым относят некоторые виды химической аппаратуры. Наиболее распространены из этого вида керамических изделий кислотоупорный кирпич и плитки, а также насадочные кольца.

Кислотоупорный кирпич выпускают трех видов: прямой – размерами 230x113x65 мм, клиновой и радиальный. Кислотостойкость изделий должна быть не менее 95%, водопоглощение не более 8–10%, прочность при сжатии 30–40 МПа, термостойкость не менее двух теплосмен.

Термокислотоупорные плитки с гладкой лицевой или рифленой обратной поверхностью выпускают квадратной, прямоугольной или трапециевидной формы. Общее число типоразмеров этих изделий превышает 40. Кислотостойкость плиток должна быть не менее 97%, водопоглощение не более 6–8%, прочность при сжатии 40, при изгибе 10 МПа, термостойкость не менее двух теплосмен.

Насадочные кольца выпускают с внутренним диаметром от 15 до 150, толщиной стенки 3–15, высотой от 15 до 150 мм. Кислотостойкость изделий не менее 97%, водопоглощение не более 5%, прочность при сжатии не менее 60 МПа, термостойкость не менее двух теплосмен.

Основное сырье для производства химически стойкой керамики – низкоспекающиеся тугоплавкие и огнеупорные глины (огнеупорность – 1580–1710°С, температура спекания – 1100–1200°С). Их количество в составе сырьевой шихты – 40–70%. В качестве отощающего материала обычно водят 28–50% мелкозернистого шамота или бой каменно-керамических изделий. Для улучшения спекания иногда в массу вводят до 10% пегматита. Повышению химической и термической стойкости изделий способствует также введение в массы до 10% магнийсодержащих материалов (тальк, дунит).

Готовят массы в основном пластическим способом, обращая особое внимание на тщательность перемешивания. Тонкозернистые массы, особенно для ответственных изделий, рекомендуется подвергать вылеживанию от 2 до 20 суток. Кирпич и плитку формуют главным образом пластическим способом на шнековых вакуумных прессах (выдавливанием) . Возможно также формование изделий методом допрессовки (штемпельного прессования) с использованием заготовок массы, предварительно сформованных на шнековых вакуумных прессах. Иногда кислотоупорный кирпич и плитки формуют методом полусухого прессования.

Сушку изделий обычно производят в тоннельных сушилах, а насадочных изделий – в конвейерных сушилах с сетчатым конвейером. Обжиг изделий проводят при 1150–1250°С в камерных или тоннельных печах.

Химическая стойкость изделий обеспечивается преобладанием в материале образующегося при обжиге муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; термостойкость повышается с увеличением содержания кордиерита $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, имеющего очень низкий коэффициент термического расширения.

Химическая аппаратура – группа керамических изделий, применяемых в химической промышленности в виде сосудов и емкостей различной формы, деталей насосов, корпусов и пробок кранов, теплообменников и др.

Основное сырье для их производства – хорошо спекающиеся глины с широким (не менее 100°С) интервалом спекания, имеющие после обжига водопоглощение не более 3%. В массы вводят (%—масс.): 45 глины, 40 шамота, 15 пегматита. Для повышения термостойкости иногда часть шамота (2—30%) заменяют на карбид кремния или электрокорунд.

Массы готовят шликерным способом. Формуют полуфабрикат пластическим способом или шликерным литьем. Учитывая сложность формы изделий, сушку осуществляют по мягким щадящим режимам. Крупные изделия сушат на месте формования с помощью электроламп с отражателями, мелкие – в различных сушилах. Высушенный полуфабрикат покрывают специальными химически стойкими глазурями. Обжиг проводят в камерных печах при 1250, а при введении добавок карбид кремния или электрокорунда при 1300–1350°С.

5.6. Производство огнеупорных материалов и изделий

Огнеупорными называют изделия, имеющие огнеупорность не ниже 1580°С и предназначенные для возведения и футеровки теп-

ловых агрегатов. Эти материалы должны обладать целым комплексом специфических свойств: огнеупорностью, строительной прочностью при высоких температурах, термостойкостью, шлакоустойчивостью, постоянством объема в службе.

Огнеупорность — способность материала противостоять высокотемпературному нагреву, на расплавляясь. По огнеупорности различают собственно огнеупоры — с огнеупорностью 1580–1770°С, высокоогнеупорные материалы – с огнеупорностью 1770–2000°С и огнеупоры с высшей огнеупорностью > 2000°С.

Строительную прочность огнеупоров при высоких температурах оценивают по температуре начала деформации (ТНД) цилиндрического образца испытуемого материала при его нагревании под нагрузкой 0,2 МПа. Величина ТНД и ее связь с огнеупорностью обусловлены структурой кристаллической и стекловидной фаз, а также их соотношением.

Термостойкость зависит не только от теплофизических свойств материала, но и его микроструктуры. В плотных тонкозернистых материалах сквозные «термические» трещины распространяются практически мгновенно, а в грубозернистых пористых материалах трещина, пройдя через зерно, локализуется в поре. Поэтому огнеупоры, как правило, производят из грубозернистых масс, используя операцию шамотирования, т.е. обжиг части сырьевых материалов для получения промежуточного продукта, при измельчении которого получают компоненты массы с требуемой зернистостью.

Шлакоустойчивость — способность огнеупорных материалов противостоять агрессивному действию контактирующих расплавов (в том числе и шлаков). Она зависит главным образом от различий химической природы огнеупора и состава контактирующего расплава. Так, основной огнеупор хорошо противостоит воздействию основного расплава и плохо-кислого.

Постоянство объема в службе — одно из требований, обеспечивающих успешную эксплуатацию огнеупора. Продолжительная эксплуатация при высоких температурах может приводить к дополнительной усадке или к увеличению объема изделий. Возникающие механические напряжения могут стать причиной обвала сводов, раскрытия швов футеровки и соответственно падения ее шлакоустойчивости.

Жесткие и разнообразные условия эксплуатации огнеупоров обуславливают и необходимость выпуска широкого их ассортимента. В зависимости от их химико-минералогического состава огнеупорные изделия подразделяют на: кремнеземистые, алюмосиликатные, магнезиальные, углеродистые, цирконийсодержащие, карбидокремневые и др.

КРЕМНЕЗЕМИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Типичный представитель кремнеземистых огнеупоров — динас. Это огнеупорные изделия, содержащие не менее 93% SiO_2 и обжигаемые при таких температурах, которые обеспечивают перекристаллизацию содержащегося в них кремнезема в виде кварца в тридимит и кристобалит.

Основное сырье для получения динаса — очень твердые и непластичные цементные и кристаллические кварциты. Для получения прочного черепка добавляют минерализаторы — в основном известь, а также железную окалину, оксид марганца в количестве 1,5–2,5%.

Кварциты подвергают двухступенчатому дроблению в щековых и молотковых дробилках, помолу на бегунах или в шаровых мельницах с обязательным отсевом грубых фракций. Известь вводят в шихту в виде известкового молока, перемешивают компоненты в основном в смесительных бегунах тяжелыми катками. Формуют простые мелкоразмерные изделия прессованием, крупные сложные изделия — трамбованием. Сушку ведут в камерных или тоннельных сушилах. Длительность сушки кирпича 8—12 ч, крупных изделий — 20—30 ч.

Наиболее сложный процесс в производстве динаса — обжиг.

Особенность формирования динасового камня состоит в том, что он образуется при очень малом количестве расплава в основном за счет полиморфных превращений кремнезема. При этом последние сопровождаются существенными изменениями истинной плотности или объема, вызывающими в изделии возникновение напряжений и возможность появления трещин. Обжиг динаса должен не только придать керамическому телу камневидное строение и высокую прочность, но и обеспечить более полное перерождение кварца в тридимит и кристобалит с получением прочного сростка кристаллов.

Последовательность высокотемпературных физико-химических превращений при получении динаса может быть представлена в следующем виде: при 100—150°С удаляются остатки влаги, при 450—550°С завершается дегидратация $Ca(OH)_2$, введенного со связкой, при 573°С начинается полиморфное превращение β—кварца в α—кварц, сопровождающееся увеличением объема и снижением прочности полуфабриката. Поэтому необходимо снизить скорость нагрева до 20—25°С/ч.

При 600—1050°С происходит взаимодействие SiO_2 с CaO и FeO, заканчивающееся образованием $CaO \cdot SiO_2$ и $FeO \cdot SiO_2$, дающими твердый раствор. При 1200—1350°С наблюдается существенно увеличение объема полуфабриката, и возникает опасность его рас-

трескивания за счет перехода α–кварца в тридимит и кристобалит, протекающего при почти полном отсутствии жидкой фазы. При 1350–1430°С твердый раствор $CaO \cdot SiO_2$ и $FeO \cdot SiO_2$ плавится. Количество расплава составляет 8–10% массы. Расплав способствует частичному растворению кварца и перерождению кварца в тридимит и кристобалит. Кроме того, перерождение кварцитов сопровождается значительным увеличением объема, вызывающим возникновение напряжений, способных вызывать появление трещин. Жидкая фаза уменьшает возникающие при этом напряжения. Она также способствует сближению кристаллических зерен при спекании, заполнению трещин.

Чем медленнее нагрев в этом температурном интервале, тем больше тридимита образуется путем перекристаллизации через расплав и тем меньше вероятность образования в нем трещин, сухого перерождения динаса. Для полного завершения процессов, протекающих в последнем периоде обжига, и получения достаточно плотных изделий продолжительность выдержки при конечной температуре обычно увеличивают до 20–40 ч.

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Алюмосиликатные огнеупоры – группа огнеупорных материалов, отличающихся соотношением Al_2O_3/SiO_2. Другие оксиды обычно являются загрязняющими примесями. Концентрация Al_2O_3 предопределяет конечный фазовый состав этих огнеупоров и соответственно их огнеупорность. Различают полукислые (Al_2O_3 – 15–28%), шамотные (Al_2O_3–28–45%) и высокоглиноземистые (Al_2O_3 более 45%) огнеупоры.

Полукислые изготовляют из глин и каолинов, содержащих кремнеземистые примеси, поэтому отощающий компонент в массу обычно не вводят. Обжигают изделия при 1250–1350°С. Их огнеупорность может достигать 1670, а ТНД – 1350°С.

Наибольшее распространение получили шамотные огнеупоры (70% общего выпуска). Их изготовляют обжигом смеси огнеупорного шамота и огнеупорной глины. Соотношение компонентов определяется способом производства и назначением изделий. При производстве малошамотных изделий содержание шамота может быть 20–30%, при производстве шамотного кирпича – 30–70%.

Различают шамот высокообожженный (температура обжига – 1250–1350°С) и низкообожженный (температура обжига 600–900°С).

Обжиг глины на шамот производят в шахтных или вращающихся печах. Полученный шамот дробят в щековых дробилках и размалывают в шаровых мельницах. Готовят массу пластическим

и полусухим способом. При пластическом способе тонкоизмельченные шамот и глину увлажняют (W= 16–21%) и смешивают в двухвальных смесителях или бегунах-смесителях.

При приготовлении многошамотных масс ответственного назначения полусухим способом сначала тонкозернистый шамот замачивают глиняным шликером в смесительных бегунах, затем туда же вводят не вошедшую в шликер сухую глину. К тщательно перемешанной шихте добавляют крупную фракцию шамота и снова все перемешивают.

Формуют шамотный кирпич на ленточных прессах с допрессовкой на механических и фрикционных прессах. Крупные изделия формуют вручную путем набивки в разъемные формы. Сушат шамотные кирпич и изделия простого фасона в тоннельных сушилках, крупногабаритные – в периодически действующих сушилках.

В отличие от динаса шамотные изделия при обжиге дают значительную усадку. Обжиг проводят при 1350–1380°С. В шамотных огнеупорах кристаллы муллита распределены в стекловидной высококремнеземистой связке, в состав которой входит кремнезем, выделяющийся при муллитизации глинистого компонента, а также плавни. Содержание стекловидной фазы может достигать 50%-масс. Огнеупорность изделий обычно равна 1730, а ТНД –1320°С.

Высокоглиноземистые огнеупоры в зависимости от содержания Al_2O_3 и конечного фазового состава делят на группы: муллитокремнеземистые (Al_2O_3 – 45–62%), муллитовые (Al_2O_3–62–72%), муллито-корундовые (Al_2O_3 – 72–90%) и корундовые (более 90% Al_2O_3). Для их производства используют огнеупорные глины и каолины, минералы группы силлиманита, бокситы, а также технический глинозем и электрокорунд.

При производстве муллито–кремнеземистых, муллитовых и муллито-корундовых огнеупоров сырьевую смесь обжигают в виде брикета «на шамот», а затем к полученному отощающему компоненту с нужной зернистостью добавляют 15–20% связующей глины и отформованный полуфабрикат обжигают при 1500–1650°С. Огнеупорность изделий составляет 1750–1800, ТНД – 1450–1630°С.

Корундовые огнеупоры производят из технического глинозема или электрокорунда. При использовании технического глинозема его предварительно обжигают при 1450–1600°С, для того чтобы перевести γ– Al_2O_3 в устойчивую более плотную α–форму и снизить усадку изделий при обжиге. Обжиг производят при 1700°С; их огнеупорность – 1800, ТНД – 1680°С.

ЛЕГКОВЕСНЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Наряду с плотными огнеупорами выпускают легковесные огнеупоры, применение которых в качестве теплоизоляции снижает теплопотери в окружающую среду, расход топлива от 11 до 45%, сокращает время разогрева печей за счет уменьшения потерь теплоты на аккумуляцию стенами печи и время охлаждения. В качестве легковесных выпускают шамотные и полукислые, динасовые, каолиновые, высокоглиноземистые и другие огнеупоры. Изготовляют легковесные огнеупоры методом выгорающих добавок,пенометодом или с помощью газообразователей.

При методе выгорающих добавок в массу вводят древесные опилки либо антрацит, выгорающие при обжиге. При пенокерамическом методе шликер перемешивают с заранее приготовленной пеной. Пеномассу заливают в формы и после сушки обжигают. Этим способом удается получить более высокопористые изделия, чем методом выгорающих добавок.

При химическом методе порообразователем служат газы, выделяющиеся в массе шликера в результате химической реакции, например, добавки доломита (3%) с раствором двухпроцентной серной кислоты.

МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Эта группа включает магнезитовые, доломитовые, форстеритовые и шпинелидные огнеупоры.

Магнезитовые (периклазовые) огнеупоры производят из магнезита или оксида (гидроксида) магния. Сырьевые материалы вначале обжигают при 1600—1800°C с целью получения спекшегося периклаза MgO, а затем его измельчают, добавляют технологическую связку (сульфитно-дрожжевую бражку) и формуют полуфабрикат. Завершающий обжиг полуфабриката проводят при 1600—1750°C. Изделия, состоящие в основном из периклаза, имеют огнеупорность около 2300 и ТНД 1500°C. Основной недостаток магнезитовых огнеупоров — недостаточная термостойкость.

Доломитовые огнеупоры производят из доломитов ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Исходное сырье обжигают до полного спекания (примерно при 1700°C), чтобы уменьшить рассыпание на воздухе за счет присутствия свободного CaO. При последующей переработке спеченного доломита могут быть получены два вида изделий: а) со свободным CaO, сохраняющимся на воздухе ограниченное время из–за гидратации извести, и б) со связанным CaO, не разрушающиеся на воздухе. В последнем случае в массу вводят добавки, обеспечивающие связывание CaO в силикаты кальция и четырехкальциевый алюмоферрит. Обжиг изделий производят при 1600°C, их огнеупорность около 1780, ТНД — 1600°C. Доломитовые огнеупоры обладают высокой устойчивостью по отношению к основным металлургическим шлакам и расплавам, образующимся при обжиге портландцемента. Их используют для футеровки сталеплавильных конверторов, а также вращающихся цементнообжигательных печей.

Форстеритовые огнеупоры состоят в основном из форстерита ($2MgO \cdot SiO_2$). Их производят из магнезиально-силикатных пород — оливинитов, серпентинов и дунитов. Поскольку количество MgO в исходном сырье обычно недостаточно для связывания всего кремнезема в форстерит, в массу вводят до 10—30% MgO, например, в виде магнезита. Обжиг изделий производят при 1650°C, их огнеупорность около 1750, ТНД — 1600°C. Основная область использования — в качестве насадки регенераторов мартеновских и стекловаренных печей.

Шпинелидные огнеупоры получают на основе шпинелей — соединений с общей формулой $MeO \cdot Me_2O_3$. Роль MeO в огнеупорах выполняет MgO, а Me_2O_3 – Cr_2O_3, Al_2O_3 или Fe_2O_3. К этой группе относятся магнезитохромитовые, хромомагнезитовые, периклазо-шпинелидные и шпинельные огнеупоры. Введение в шихту полуторных оксидов уменьшает смачиваемость изделий шлаками, повышает их шлакоустойчивость и термостойкость.

В магнезитохромитовых огнеупорах содержание MgO в шихте 65—70% , Cr_2O_3 – 7—15%, в хромомагнезитовых $Cr_2O_3 > 15\%$, MgO – 42%, в периклазо-шпинелидных Al_2O_3 – 15—50%, MgO – 40—80%. Обжигают изделия в тоннельных печах при температурах 1600—1750°C.

Основное отличие производства хромомагнезитовых и магнезито-хромитовых изделий состоит в том, что хромит вводят в состав шихты без предварительного обжига. Вследствие незначительной усадки сырьевых масс их можно поставлять потребителю без предварительного обжига сформованными в металлических кассетах или без них. При высоких температурах службы безобжиговый кирпич в железных кассетах или без них, но с железными прокладками образует монолитную футеровку.

ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРЫ

К этой группе относятся циркониевые, цирконовые и бакоровые огнеупоры.

Циркониевые огнеупоры производят из диоксида циркония (ZrO_2), получаемого химической переработкой циркона — $ZrSiO_4$. При высоких температурах устойчива только кубическая полиморфная модификация ZrO_2. Ее стабилизируют обжигом брике-

тов из ZrO_2 с добавкой 5–7% CaO или Y_2O_3 при 1700–1750°С. Циркониевые огнеупоры могут эксплуатироваться при температурах до 2300–2500°С; они хорошо противостоят воздействию расплавов различных металлов до температуры 2000°С.

Цирконовые огнеупоры (на основе силиката циркония $ZrSiO_4$) производят из цирконового концентрата, получаемого при флотации цирконсодержащих песков с содержанием ZrO_2 порядка 60%. Отпрессованный полуфабрикат обжигают при 1550°С. Огнеупорность изделий 2000, ТНД – 1550°С. Эти огнеупоры хорошо противостоят воздействию расплавленных хлоридов.

Бакоровые огнеупоры содержат в качестве основных кристаллических фаз бадделеит (ZrO_2) и корунд (Al_2O_3), отсюда и сокращенное название таких огнеупоров «бакор». Для их производства используют диоксид циркония, цирконовый концентрат и технический глинозем. Бакоровые огнеупоры (преимущественно в виде брусьев) производят электроплавкой шихты. Огнеупорность изделий 1800°С, ТНД близка к огнеупорности. Изделия обладают высокой стеклоустойчивостью, их широко используют для футеровки бассейнов стекловаренных печей.

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРЫ

Это группа огнеупоров, обладающих уникальным сочетанием свойств, присущих плотному углероду. К ним относятся высокие огнеупорность, прочность при высоких температурах, термостойкость и теплопроводность, электропроводность, шлакоустойчивость. Однако учитывая основной недостаток углеродсодержащих огнеупоров – высокую окисляемость, области их применения ограничиваются средой, не содержащей кислород.

Различают графито-алюмосиликатные и углеродистые огнеупорные материалы.

Графито-алюмосиликатные огнеупоры производят из масс, содержащих (%–масс.): графит 10–50, огнеупорную пластичную глину 45–50, шамот 20–30.

Наличие в шихте глинистого компонента обеспечивает образование на зернах графита при обжиге защитной пленки, предохраняющей в известной мере его от окисления (выгорания). Полуфабрикат формуют преимущественно пластическим способом с использованием массы, многократно обработанной на вакуум-прессе. Обжигают изделия в капселях с коксовой засыпкой при 1300–1350°С. Огнеупорность изделий – 1900, ТНД – около 1400°С; основная область применения – стаканы, пробки и футеровочный кирпич сталеразливочных ковшей, тигли для плавки металла в индукционных печах.

Углеродистые огнеупоры почти целиком состоят из углерода: в виде кокса – углеродистые изделия; искусственного графита – графитированные изделия и природного графита – графитовые изделия. Их применяют в качестве футеровки доменных печей для плавки свинца, алюминия, магния и других цветных металлов, а также изготовления тиглей, электронагревателей сопротивления, деталей реактивных двигателей и газовых турбин.

Углеродистые изделия изготовляют из каменноугольного кокса и антрацита, подвергнутого термообработке при 1100°С на связке из каменноугольной смолы. Массу готовят в смесительных бегунах или шнековых смесителях, обогреваемых паром. Из пластичной массы, нагретой до 90–100°С, формуют полуфабрикат. Мелкие изделия обжигают в капселях с коксовой засыпкой, а крупные – в камерных печах без доступа воздуха под слоем углеродистой засыпки. Максимальная температура обжига – 1100–1450°С с выдержкой 20–30 ч.

Графитированные изделия получают дополнительной термообработкой углеродистых изделий в восстановительной среде при 2500°С, что обеспечивает переход аморфного углерода в искусственный графит. Происходит рост и уплотнение кристаллов углерода и формируется материал, превосходящий по свойствам обычный углеродистый огнеупор. Графитирование обычно осуществляют в однофазных электропечах сопротивления, в которых нагревателем служит сама графитовая заготовка.

КАРБИДКРЕМНИЕВЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Карбидкремниевые огнеупоры изготовляют на основе карбида кремния (SiC). Различают два вида: рекристаллизованные (SiC более 70%) и карбидкремнийсодержащие (SiC – 20–70%).

Карбид кремния получают высокотемпературной обработкой в электропечах при 2000–2200°С шихты из кремнезема и углеродистого материала. Кремнеземистым компонентом служат чистые кварцевые пески с содержанием SiO_2 не менее 98,5%, а углеродистым – малозольные антрациты либо нефтяной кокс. Синтез SiC сопровождается большими затратами теплоты и описывается суммарной реакцией

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO.$$

Образование SiC начинается при 1400°С, однако с заметной скоростью идет выше 1600°С.

Карбидкремниевые изделия очень трудно формуются и спекаются. Как правило, необходимо присутствие технологической связки либо вводимой в исходную шихту, либо синтезируемой в ходе ее тепловой обработки. Различают карбид кремния огне-

упоры на алюмосиликатной, кремнеземистой, нитридной, оксинитридной, карбидкремниевой и комбинированных (содержащих одновременно два и более соединения) связках.

Изделия с алюмосиликатными связками получают из масс, содержащих карбид кремния и огнеупорную глину (3–20%) с добавкой сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ). Изделия формуют прессованием или трамбованием, обжигают при 1350–1425°С.

Карбидкремниевые огнеупоры с кремнеземистой связкой получают из шихт, содержащих только зерна SiC, с пластификатором СДБ. Обжигают изделия при 1350–1400°С. Часть карбида кремния окисляется с образованием кремнезема, который скрепляет зерна SiC, повышая тем самым плотность изделий.

Карбидкремниевые огнеупоры с нитридной (Si_3N_4) связкой получают из шихты, содержащей карбид кремния и элементарный кремний (20–30%). Обжигают изделия в среде очищенного азота при 1450°С. В зависимости от условий термической обработки могут быть получены изделия с комбинированной связкой из SiO_2, SiC и Si_3N_4. Еще большее уплотнение изделий достигается при реакционном спекании сырца, сформованного из SiC, с коллоидным графитом, в парах кремния. При взаимодействии углерода с кремнием выше 1800°С образуется карбид кремния, связывающий исходные зерна SiC в плотное тело. Такие изделия получили названия «самосвязанных». Они состоят преимущественно из SiC и имеют исключительно высокую плотность (около 95% теорети чески возможной).

5.7. Производство изделий тонкой строительной керамики

Тонкая керамика – группа материалов с тонкозернистым и однородным по структуре керамическим телом, разделенная по плотности на два класса: плотные спекшиеся и неполностью спекшиеся мелкопористые. К первому классу относят: твердый фарфор (хозяйственный, технический, электротехнический, химический и др.); мягкий фарфор (хозяйственный и художественный); тонкокаменные изделия (кислотоупорные). Ко второму классу относят: полуфарфор (хозяйственный, технический, санитарно-технические изделия, облицовочные плитки и др.); майолика и фаянс (хозяйственная посуда, декоративные изделия и др.).

Изделия тонкой керамики изготовляют на основе трехкомпонентных традиционных сырьевых масс, включающих пластичное сырье, отощающие материалы и плавни в отношении примерно (%–масс.):50:25:25. В качестве пластичного сырья используют каолины и огнеупорные беложгущиеся глины с минимальным содержанием вредных примесей ($Fe_2O_3 + TiO_2$ не более 1%). Для повышения пластичности масс возможно введение 17–30% низкоспекающихся глин с содержанием не более 1,5% Fe_2O_3 и 1,25% TiO_2. В качестве отощающих в тонкокерамические массы вводят жильный кварц, чистые кварцевые пески или тонкомолотый бой неглазурованных изделий. Плавнями служат полевые шпаты, пегматиты, сиениты, а также материалы, содержащие щелочеземельные элементы (мел, доломит).

Тонкокерамические массы требуют особенно тщательной подготовки. При этом на каждом ее этапе должна быть гарантирована защита керамической массы от загрязнения красящими оксидами. Для измельчения сухих глинистых материалов применяют глинорезки, молотковые дробилки, дезинтеграторы. Тонкий помол непластичных материалов производят в шаровых мельницах периодического или непрерывного действия сухим или мокрым способом с использованием в качестве мелющих тел кремниевой гальки, фарфоровых шаров или шаров из высокоглиноземистых масс типа «Уралит». Длительность помола составляет 6–12 ч. Глинистые материалы после грубого измельчения распускают в воде в лопастных или пропеллерных мешалках.

Формуют тонкокерамические изделия из сухих порошков, пластичных масс и жидких шликеров, но, как правило, во всех случаях первый этап приготовления тонкокерамической масс – получение шликера. Этот способ обеспечивает наилучшее разрушение природной структуры глин и его преимущество – высокая однородность исходной шихты.

Для подготовки первичного шликера отдозированные и измельченные непластичные материалы и глинистый шликер смешивают в пропеллерной мешалке 40—90 мин и пропускают через вибросито для очистки от крупных включений. Усреднение и хранение массы осуществляется в сборных бассейнах лопастными тихоходными мешалками. Обычно полученный в мешалках шликер имеет влажность 50–65%. Для снижения ее в шликер вводят электролиты (жидкое стекло и др.), позволяющие при сохранении текучести снизить влажность до 32–33%.

Из жидких шликеров методом водного литья можно изготовлять изделия как простой формы (плитка), так и сложной (санитарно-технические изделия). Однако учитывая положительные стороны шликерного способа подготовки масс (высокое качество) и его недостатки (повышенный расход топлива), большую часть шликеров подвергают предварительному обезвоживанию. Для

формования пластическим способом его обезвоживают на фильтр-прессах до влажности около 25% (рис. 5.14). При производстве высококачественных изделий дополнительно дважды повторяют обработку массы на вакуум-мялках сначала в массозаготовительном, а затем в формовочном цехе. При этом из массы удаляются вредные примеси.

Для подготовки масс к полусухому прессованию шликера обезвоживают в распылительных сушилках (рис. 5.15). Суспензию распыляют через форсунки, расположенные тангенциально к внутренней проверхности сушильной камеры. Сушка капель суспензии происходит во взвешенном состоянии в течение 15–30 с в противотоке с потоком теплоносителя. Распылительная сушка позволяет механизировать процесс и дает возможность получать пресс-порошки из практически сферических гранул практически одного размера (30–40 мкм), обладающих высокой сыпучестью. Выбор способов подготовки масс и формования определяется видом изделий тонкой керамики.

Сформованный полуфабрикат подвергают сушке. Для изделий тонкой керамики наряду с традиционными способами конвенктивной сушки в сушилках с воздушным или паровоздушным теплоносителем применяют и другие способы сушки. Чаще всего

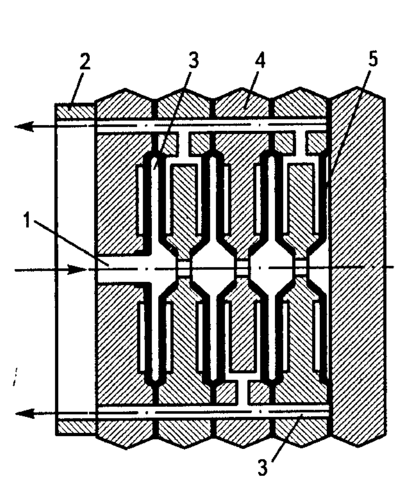


Рис. 5.14. Схема камерного пресс-фильтра: 1 – канал подачи шликера; 2 – нажимная плита; 3 – каналы отвода фильтрата; 4 – фильтровальная плита; 5 – фильтровальная ткань

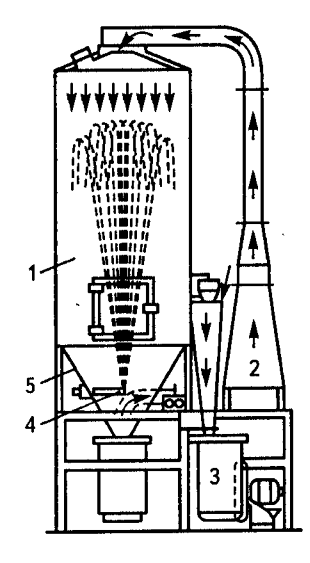


Рис. 5.15. Схема распылительной сушилки: 1 – сушильная камера; 2 – калорифер; 3 – вентилятор; 4 – распылительные форсунки; 5 – коническое основание

используют радиационный метод, когда сушильным агентом также является воздух, но он служит в основном для отвода влаги от высушиваемых изделий, а нагревание изделий и выделение влаги происходят за счет радиационного нагрева от теплоизлучателей (газовые беспламенные горелки, электролампы инфракрасного излучения и др.).

Высокочастотная сушка основана на превращении электрического тока частотой (1–6 МГц) в тепловую энергию при прохождении через влажное тело. В этом случае полуфабрикат сушится не только с поверхности, но и по всему объему, что приводит к существенному сокращению времени сушки.

Специфическая операция в технологии тонкой керамики – глазурование. Глазурь – тонкое (0,1–0,3 мм) стекловидное покрытие, образующееся при обжиге на керамическом изделии в результате плавления ее компонентов, нанесенных на изделие в виде водной суспензии. Глазурование повышает атмосферо- и химстойкость изделий, их водо- и газонепроницаемость, улучшает эстетические и декоративные свойства. В то же время правильно подобранная глазурь «залечивает» поверхностные трещины полуфабриката и повышает прочность изделий при сжатии на 40–50, при изгибе – на 30–40%.

Сложность подбора глазури состоит в том, что, с одной стороны, температура ее плавления должна строго находиться в пределах интервала спекшегося состояния, так как розлив глазури на пористом изделии приводит к ее впитыванию в подложку, а розлив на плотном изделии – к стеканию. С другой стороны, хотя при обжиге глазурь взаимодействует с подложкой и образуется промежуточный слой обеспечивающий их сцепление, глазурь и подложка имеют разный температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и различие между ними более чем в 20–30% приводит к трещинообразованию (цеку) или отслаиванию глазури.

По температуре розлива различают глазури: тугоплавкие, предназначенные для глазурования фарфора, с температурой розлива 1250–1400°С, и легкоплавкие, предназначенные для глазурования фаянса гончарных изделий, с температурой розлива 900–1250°С.

Сырьем для приготовления тугоплавких глазурей служат полевой шпат, кварц, каолин, а также добавки мела и магнезита. Исходные материалы подвергают совместному мокрому помолу в шаровой мельнице и полученную водную суспензию наносят на изделия.

Для снижения температуры розлива легкоплавких глазурей в них дополнительно вводят соли щелочных или щелочноземельных элементов, а также соединения свинца. Поскольку легкоплав-

кие глазури содержат водорастворимые компоненты, а также оксиды свинца, исходную шихту подвергают фриттованию – сплавлению с частью кварца, входящего в состав глазури. Это необходимо, так как водорастворимые компоненты, переходя в глазурный шликер, вызывают нарушение однородности получаемого покрытия за счет их концентрации в поверхностных слоях, а свинец обуславливает его токсичность. При фриттовании в результате взаимодействия с кремнеземом водорастворимые компоненты шихты становятся нерастворимыми, а свинецсодержащие соединения – нетоксичными. Полученный стеклообразный состав (фритту) гранулируют, выливая в воду, гранулы измельчают мокрым помолом с добавлением недостающих компонентов, и полученный глазурный шликер наносят на изделия. Соответственно такие глазури называют фриттованными, а тугоплавкие, не подвергаемые предварительной обработке, сырыми.

По прозрачности глазури различают на глухие и прозрачные. Цвет и непрозрачность глухих обусловлены введением специальных добавок-глушителей (оксиды олова, циркония, цинка и др.), выделяющихся в глазури в виде микрокристаллов соответствующей твердой фазы. Их наносят на облицовочные плитки и санитарно-технические изделия из фаянса и полуфарфора, изготовленные с использованием окрашенных глин.

Окраска цветных прозрачных глазурей также обусловлена введением красителей – оксидов или солей металлов с переменной валентностью (*Cu*, *Ni*, *Co*, *Cr*, *Mn*). Растворяясь в глазурном слое, красители придают ему соответствующий оттенок вследствие образования окрашенных силикатов.

Нанесению глазури предшествует очистка поверхности от жирных пятен и пыли щетками или сжатым воздухом под высоким давлением. Глазурный шликер наносят на изделия разными способами – окунанием, пульверизацией либо поливом на конвейере.

Глазурование толстостенных изделий проводят после их сушки. Тонкостенные изделия во избежание их размокания в глазурном шликере и последующей деформации сначала подвергают предварительному утельному обжигу, а затем глазурованию.

Наиболее распространенные изделия тонкой строительной керамики – плитка фасадная, плитка облицовочная и плитка для полов.

Плитки фасадные мелкогабаритные размером 48×48, 22×22 мм, толщиной 3–4 мм и плитки типа «кабанчик» размером 60–65, 120–125 мм, толщиной 6–8 мм нашли широкое распространение в крупнопанельном домостроении. Их выпускают глазурованными и неглазурованными. Наиболее распространено их производство (рис. 5.16) способом полусухого прессования из пресс-порошков с влажностью 6–8%, полученных в распылительном сушиле. Небольшая толщина плиток позволяет интенсифицировать их сушку в роликовых сушилах , где отпрессованные плитки, размещенные в один ряд, перемещаются по роликовому конвейеру. Подсушенные до влажности 1,75–2,5% плитки глазуруются и вторично досушиваются до 0,5% влажности при 30–40°С. После досушки плитки, уложенные в стопы, подаются в роликовую щелевую печь. Обжиг происходит в течение 30 мин при 850–950°С.

Роликовые щелевые печи (рис. 5.17)можно рассматривать как разновидность тоннельных печей. Высота канала в них составляет всего 2–3 высоты обжигаемых изделий. Перепад температур по сечению канала не превышает 5°С. При равной производительности роликовые печи проще и в несколько раз дешевле тоннель-

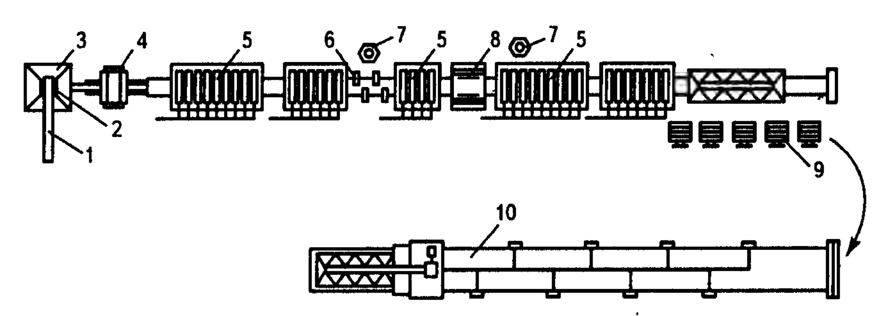


Рис. 5.16. Поточная линия производства фасадных глазурованных плиток:
1 – транспортер; 2 – сито-бурат; 3 – бункер; 4 – пресс; 5 – сушильно-глазуровочный транспортер; 6 – грубое распыление глазури; 7 – бассейн глазури; 8 – тонкое распыление глазури; 9 – тележки с плитой; 10 – щелевая роликовая печь

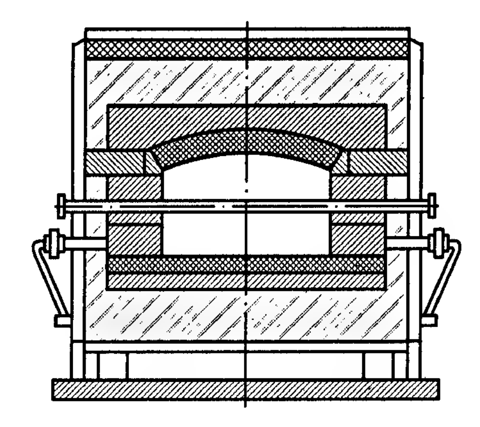


Рис. 5.17. Схема роликовой щелевой печи

ных, в них меньше расход огнеупорных материалов, легко совмещаются процессы сушки и обжига, а продолжительность обжига снижается до 6 ч. Расход топлива снижается вдвое и повышается качество изделий.

Возможно получение мелкоразмерных плиток также из пластичных масс. Такая технология позволяет производить цветные мозаичные плитки способом напластования. Для получения плиток разного цвета можно использовать глины, дающие после обжига окрашенное керамическое тело (белый, желтый, красный и др.) или добавлять красители. Отформованные плитки высушивают в радиационном сушиле, обжигают на подставках в щелевых печах либо в капселях в тоннельных печах. Производство мелкоразмерных плиток путем пластического напластования имеет ряд преимуществ по сравнению с методом полусухого пресования или литья: короткий цикл технологического процесса (8–10 ч), упрощенный способ подготовки массы и малые производственные площади.

Ковровая керамика представляет собой мелкоразмерные плитки (32 типоразмеров, блестящие и матовые, с широкой гаммой цветов), наклеиваемые на бумажную основу. В России получило наиболее широкое распространение производство ковровой керамики способом литья. Его сущность состоит в нанесении на пористые керамические формы-подставки последовательно трех слоев: разделительного, основного слоя плиточной массы и глазури. Для каждого слоя шликер готовят отдельно в шаровой мельнице мокрым помолом.

Во время перемещения форм-подставок на литейном конвейере влага из шликеров впитывается и на поверхности формы образуется плиточный слой толщиной 2,5–3,5 мм. Его разрезают дисковыми ножами на плитки установленных формы и размеров, которые поступают на сушку (10–15 мин при температуре 220–260°С). Далее плитки поступают на обжиг в щелевые роликовые печи. Максимальная температура обжига 1200–1250°С. После обжига плитки снимают с подставок, наклеивают в соответствии с заданным рисунком на листы бумаги, очищают от разделительного слоя и подают на склад готовой продукции. Технологический цикл изготовления плиток способом литья составляет 2–2,5 ч против 48–50 ч при изготовлении полусухим прессованием и обжигом в тоннельных печах.

Плитки для облицовки стен в зависимости от используемого сырья бывают майоликовые и фаянсовые. Майоликовые изготовляют из легкоплавких глин с добавкой до 20% мела, фаянсовые — из огнеупорных глин с добавкой кварцевого песка и плавней (по-

левого шпата, мела, известняка). Лицевую поверхность покрывают белой или окрашенной прозрачной глазурью. Тыльной стороне плиток придают рифленую фактуру.

Технологическая схема производства фаянсовых облицовочных плиток представлена на рис. 5.18.

Поступающие из карьера сырьевые материалы освобождают от посторонних примесей, подсушивают и дозируют по массе. Затем их подают в шаровые мельницы для измельчения и перемешивания с водой. Полученную суспензию пропускают через виброгрохоты и направляют в сборник, оборудованный пропеллерной мешалкой. Из сборника суспензию подают в форсунки распылительных сушил. Суспензия выбрасывается через форсунки вверх с влажностью 40–50%, а затем, падая вниз, высушивается во взвешенном состоянии до влажности 7% и выходит из сушила в виде порошка крупностью до 1–1,5 мм, который просеивается через сито, вылеживается в бункере, а затем подается на конвейерную линию.

Облицовочные плитки прессуют на автоматических коленорычажных прессах. Для повышения качества плиток формование ведут в 2–3 стадии. Сначала усилие уплотнения составляет 4–5 МПа, затем штамп поднимается и из заготовки выходит воздух. На второй стадии уплотнения давление прессования повышают до 18–22 МПа.

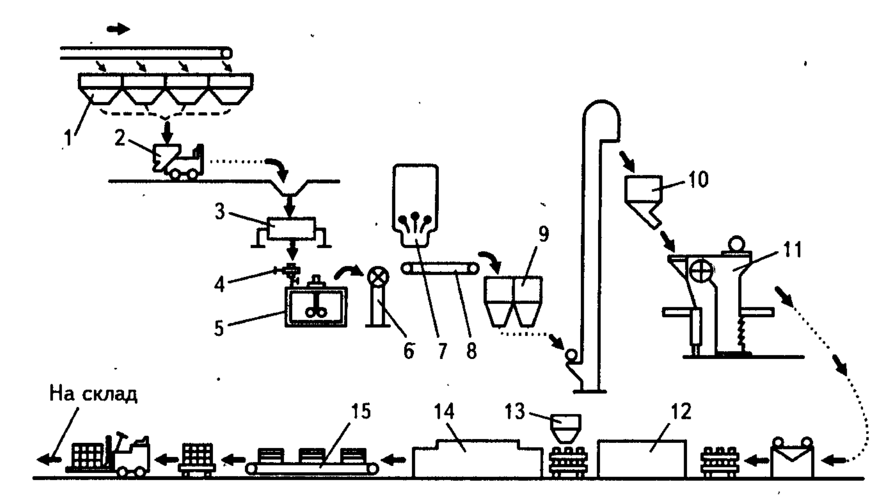


Рис. 5.18. Технологическая схема производства фаянсовых глазурованных плиток: 1 – бункера сырьевых материалов; 2 – вагонетка; 3 – шаровая мельница; 4 – электромагнитный сепаратор; 5 – пропеллерная мешалка; 6 – насос; 7 – распылительное сушило; 8 – транспортер; 9 – просев порошка; 10 – расходный бункер; 11 – пресс; 12 – тоннельная сушилка; 13 – глазурование; 14 – тоннельная печь; 15 – сортировка и упаковка

Конвейерная линия состоит из прессового участка с несколькими прессами, цепного или сетчатого транспортера, по которому плитка поступает в сушильные камеры участка глазурования и печей. Обычно обжиг проводят в непрерывно действующих роликовых печах. Обожженные плитки сортируют по размерам, цвету, типу и сорту и упаковывают в ящики.

Плитки для внутренней облицовки стен используют в помещениях, к которым предъявляют повышенные санитарно-гигиенические требования, либо в помещениях с повышенной влажностью.

Плитки керамические для полов изготовляют из глиняной массы с окрашивающими примесями или без них путем формования и последующего обжига до спекания. Лучшее сырье – высококачественные пластичные, низкоспекающиеся глины с высокой связующей способностью и имеющие большой интервал плавкости – не менее 80–100°С.

Несмотря на то, что плитки для полов прессуют исключительно из полусухих масс, готовят порошок сухим или шликерным способом. Последний используют при глинах, требующих добавления плавней и красящих веществ. Сухой способ применяют, если глина однородна и не требует добавок.

Технологическая схема производства плиток для полов представлена на рис. 5.19.

Она включает приготовление шликера, обезвоживание его в распылительном сушиле и прессование на гидравлических или механических прессах при давлении 25–30 МПа, обеспечивающих получение плотного керамического тела. Обжигают плитку

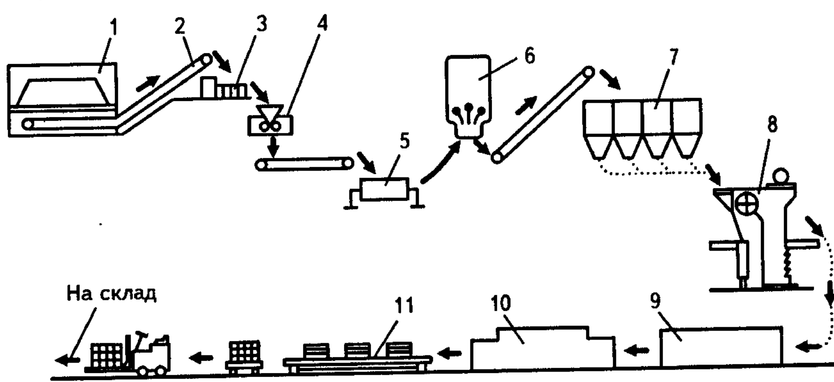


Рис. 5.19. Технологическая схема производства керамических плиток для полов: 1 – склад глины; 2 – транспортер; 3 – ящичный подаватель; 4 – зубчатые вальцы; 5 – шаровая мельница; 6 – распылительное сушило; 7 – расходные бункера; 8 – пресс; 9 – сушило плиток; 10 – тоннельная печь; 11 – сортировка и упаковка

в щелевых роликовых печах при температуре 1100–1300°С, продолжительность обжига 40–60 ч.

Выпускают 28 типоразмеров плиток для полов, по фактуре они могут быть гладкими, шероховатыми и тиснеными; по цвету – одно- и многоцветными.

5.8. Производство санитарно-технических и бытовых изделий из тонкой керамики

Санитарно-технические изделия (умывальники, столы, унитазы, ванны и др.) отличаются большими размерами и массой. Поэтому к их прочности и термостойкости предъявляются особо высокие требования, которые должны быть обеспечены тщательной подготовкой сырьевых шихт, а также особыми режимами сушки и обжига.

Изготовляют санитарно-технические изделия из фарфоровых, полуфарфоровых и фаянсовых масс, которые отличаются составом, степенью спекания и пористостью. Фаянсовые изделия имеют мелкозернистую пористую структуру, окраску белую или любую светлую однородную. Фаянс не просвечивает на свету и в неглазурованном виде впитывает и пропускает воду. Фарфоровые изделия имеют плотную спекшуюся структуру, цвет белый. Фарфор в тонком слое просвечивает на свету и не пропускает воду даже в неглазурованном виде. Полуфарфор занимает по свойствам промежуточное положение между фарфором и фаянсом.

Основным сырьем для производства санитарно-технических изделий служат беложгущиеся огнеупорные глины, каолин, кварц, полевой шпат. За счет разного их соотношения в шихте (табл. 5.2) обеспечивается различная степень спекания изделий.

Сырьевые материалы подвергают тщательной переработке: помолу, отмучиванию, просеиванию с целью получения тонкоизмельченной шихты. Готовят массы, как правило, шликерным способом.

Таблица 5.2

СОСТАВЫ МАСС ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ САНИТАРНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Наименование	Содержание,%		
	в твердом фаянсе	в полуфарфоре	в санитарном фарфоре
Глинистые минералы	45–50	48–50	45–50
Кварц	40–50	40–45	30–35
Полевой шпат	5–10	7–12	18–22

Изделия санитарно-технической керамики отличаются сложными формами, поэтому их формуют, в основном, способом литья в пористые (чаще гипсовые) формы, где в течение определенного времени происходит «набор массы», то есть процесс образования на стенках пористой формы уплотненного и до некоторой степени обезвоженного слоя минерального вещества за счет отсоса влаги внутрь пор формы вследствие капиллярного давления.

Различают два варианта шликерного литья (сливной и наливной). При сливном способе после набора на внутренней стороне формы уплотнившегося слоя массы требуемой толщины оставшийся шликер выливают из формы (рис. 5.20а). Его применяют для формования полых тонкостенных изделий с толщиной стенки 3—5 см.

При наливном способе процесс набора массы продолжается до тех пор, пока ею не будет заполнена вся полость формы. Значительная убыль объема шликера за счет удаления из него воды компенсируется его периодической доливкой или непрерывным поступлением из заранее заполненной воронки, стоящей над формой (рис. 5.20б). Этот вариант применяют для изготовления массивных сплошных изделий, а также полых толстостенных деталей. Формы при наливном способе должны быть обязательно разъемными для выгрузки сформованного полуфабриката.

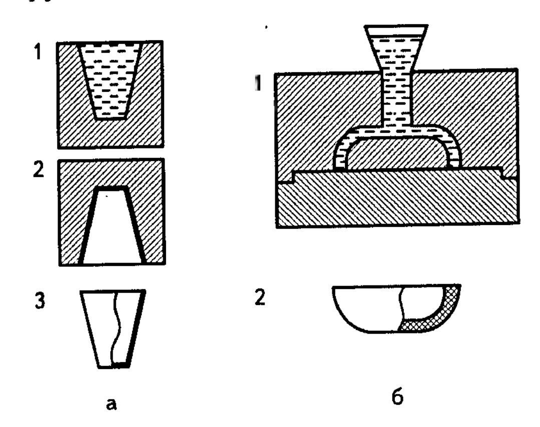


Рис. 5.20. Схема способов литья шликера в формы: а – сливной: 1 – залитая форма; 2 – форма, перевернутая после набора массы; 3 – изделие; б – наливной: 1 – залитая сборная форма; 2 – изделие

При наборе массы основное сопротивление процессу отсоса влаги из шликера оказывает уже возникший в пристеночном пространстве структурированный уплотненный слой. Скорость фильтрации воды через него и набор массы снижаются во времени по мере увеличения толщины стуктурированного слоя. Общая продолжительность набора массы примерно пропорциональна квадрату толщины последней. Поэтому при литье массивных изделий время набора массы – основной фактор, лимитирующий производительность всей технологии.

Достоинством сливного способа является относительная простота конструкции формы (она неразборная), меньшее количество технологических операций в процессе формованая, более легкие условия труда, а также возможность механизации и автоматизации формовки. Недостатки этого метода – повышенный расход шликера, замедленный по сравнению с наливным способом процесс набора массы (вследствие меньшей поверхности соприкосновения заготовки со стенками формы), возможность дефекта разнотолщинности. Как при сливном, так и при наливном методе литья после окончания основного фильтрационного процесса диффузия воды из заготовки в фóрму продолжается. Этот процесс сопровождается уменьшением влажности заготовки, а, следовательно, и ее усадкой, что облегчает отделение заготовки от формы. В зависимости от вида изделия длительность набора требуемой толщины стенки изделия составляет 1—3 ч. Изделие выдерживают в формах дополнительно 7—16 ч для закрепления заготовки, затем ее вынимают из форм, подвяливают, оправляют (обрезают кромки) и направляют на сушку в камерные, тоннельные или люлечные сушила. Последние в производстве керамической сантехники получили наиболее широкое применение.

Люльки передвигаются по монорельсу, приваренному к верхней части сушила. Изделия стоят в люльках на деревянных поддонах. Теплоноситель подается с помощью приточной системы, циркуляционных установок и через окна в поду камер. Отработанный теплоноситель удаляется осевым вентилятором через вытяжной зонт в потолке первой камеры.

Тепловой режим в люлечной сушилке поддерживается автоматически по сигналам термометров сопротивления через исполнительные механизмы, связанные с регулирующими заслонками на трубопроводах, путем изменения количества подаваемого теплоносителя, а также посредством разбавления последнего холодным воздухом. Преимущества таких сушилок: простота их обслуживания, небольшие габариты, сокращенные режимы сушки (10—12 ч), малое количество брака и обеспечение поточности технологии.

После сушки изделия зачищают наждачной шкуркой, обдувают сжатым воздухом для удаления пыли и глазуруют путем окунания в чаны с глазурью или с помощью пульверизатора. Покрытые глазурью изделия загружают на этажерочные вагонетки и об-

жигают в тоннельных печах. Температура обжига для фаянсовых изделий 1250–1280, для мягкого фарфора – 1250–1300, для твердого фарфора – 1300–1450°С.

Наиболее высококачественные изделия получают на основе фарфоровых масс, что связано со спецификой их состава и особенностями высокотемпературных процессов. Фарфоровый полуфабрикат, поступающий на обжиг, состоит из относительно крупных зерен кварца и полевого шпата, распределенных в тонкозернистом глинистом веществе. В температурном интервале 500–650°С заканчивается дегидратация глинистого вещества (каолинита), в результате чего образуется метакаолинит

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O.$$

При дальнейшем нагревании полевой шпат образует с другими компонентами шихты легкоплавкие эвтектики. Кроме того, между компонентами массы протекают твердофазовые реакции. В результате этих процессов обжигаемый материал при температурах 800–900°С (т.е. задолго до плавления самого полевого шпата) приобретает некоторую прочность. Полевой шпат начинает плавиться при температуре около 1150°С, но ввиду высокой вязкости образующегося расплава наиболее крупные его зерна сохраняются до температуры 1200°С. Полное расплавление зерен полевого шпата происходит лишь при температуре ~ 1250°С. Примерно в том же температурном интервале (1100–1250°С) происходит муллитизация ранее образовавшегося метакаолинита

$$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2.$$

Образующиеся мелкие иглоподобные кристаллики первичного муллита пронизывают массу обжигаемого материала, создавая в нем армирующий упрочняющий каркас. Присутствующие в материале зерна кварца вплоть до температуры 1250°С по существу не претерпевают изменений. При более высоких температурах количество жидкой фазы заметно увеличивается в результате ее взаимодействия с ранее образовавшимися метакаолинитом, первичным муллитом и аморфным кремнеземом. Одновременно на зернах кварца появляются каемки, свидетельствующие о его взаимодействии с жидкой фазой. В интервале от 1250°С до конечной температуры обжига в материале наблюдается непрерывное увеличение содержания муллита. Это обусловлено, с одной стороны, увеличением числа и размеров кристаллов первичного муллита, а с другой, – пересыщением жидкой фазы, приводящим к частичной кристаллизации из нее вторичного муллита. Кроме того, в том же температурном интервале продолжается растворение зерен кварца и их кристобалитизация. К моменту завершения обжига

фарфор состоит из жидкой фазы (образующей при охлаждении стекловидную фазу), муллита, остатков нерастворившихся зерен кварца и замкнутых пор (2–5% об).

Соотношение между фазами, входящими в состав фарфора, предопределяет его важнейшие свойства. Так, муллит является важной составляющей фарфора, поскольку от его содержания в материале зависят механическая прочность, термостойкость, химическая стойкость и электрофизические свойства последнего. Остаточные (нерастворившиеся) зерна кварца вместе с муллитом образуют армирующий скелет, препятствующий деформации изделий на завершающей стадии обжига. Стекловидная фаза, присутствующая в фарфоре в значительных количествах (в мягком фарфоре до 80%–об.), предопределяет просвечиваемость художественных изделий, жаростойкость и диэлектрические свойства изделий технического назначения. Меняя продолжительность выдержки при конечной температуре обжига, можно регулировать состав и количество образующейся в нем жидкой фазы, соответственно, содержание стекловидной фазы в готовом изделии и его свойства.

Существенное значение имеет не только температурно-временной режим обжига изделий, но и создание определенной газовой среды в различных периодах обжига. По характеру газовой среды различают три периода обжига фарфора. В первом периоде (нагрев до 1040°С) в печи создают окислительную газовую среду. Концентрация CO_2 в продуктах сгорания топлива в этот период достигает 10–14%. Цель окислительного периода обжига – предупредить осаждение сажистого углерода, образующегося при сгорании топлива, в порах изделий. Однако примеси соединений железа, содержащиеся в массе, во время окислительного периода приобретают желтоватую окраску. В связи с этим во втором периоде обжига (в интервале температур от 1040 до 1200–1250°С) в печи создают восстановительную газовую среду, поддерживая концентрацию CO в продуктах сгорания топлива 2–6%. В восстановительном периоде соединения железа переходят из окисной в закисную форму (восстанавливаются до FeO) еще до закрытия пор, благодаря чему существенно повышается белизна изделий. Закисные соединения железа с кремнеземом имеют голубоватую окраску. Наконец, в третьем периоде обжига (выше 1200–1250°С) в печи поддерживают нейтральную газовую среду.

Водопоглощение санитарно-технической керамики составляет: для фаянса – 10–12%, полуфарфора – 3–5%, фарфора – 0,2–0,5%, а прочность при сжатии – соответственно – 100, 180–200 и 400–500 МПа. Изделия должны иметь белый либо светло-жел-

товатый цвет, правильную форму, гладкую и чистую поверхность без искривлений, равномерно покрытую глазурью.

Бытовая или хозяйственная тонкая керамика в основном представлена различными видами посуды (тарелки, чашки и др.), а также декоративными изделиями. По составу сырьевых масс и принципиальной технологической схеме производства она достаточно близка другим видам тонкой керамики. Однако есть два существенных отличия.

Бытовая керамика в основном тонкостенные изделия, полуфабрикату которых при погружении в глазурную массу угрожает размокание. Поэтому перед глазурованием их подвергают первичному (утельному) обжигу, температура которого меняется в зависимости от состава массы – фаянс или фарфор. Этот вид изделий имеет повышенную эстетическую значимость, поэтому в технологической схеме появляется дополнительная операция – декорирование изделий различными способами. Отличия технологии бытового фаянса и фарфора, кроме традиционной разницы в составах масс, состоят в соответствующем подборе состава глазурей и выборе температур первичного (утельного) и вторичного (политого) обжига. Сравнительно невысокая температура обжига фаянса при более низкой плотности изделий позволяет применять легкоплавкие глазури и соответственно использовать широкую палитру подглазурных красок по сравнению с изделиями из фарфора.

Готовят керамические массы из высококачественного чистого сырья шликерным способом. Изделия плоской формы (тарелки, блюда и др.) и полые изделия (чашки и др.) формуют из пластических масс, получаемых из шликеров последовательно на фильтрпрессах и вакуумных ленточных прессах способом раскатки в гипсовых или пластмассовых формах с помощью формующих шаблонов, врезающихся штемпелей или роликов. Если шаблон формует внутреннюю поверхность изделия, то такой способ называется «формованием в форму», а если внешнюю – то «на форму». Порция керамической массы под нажимом шаблона, имеющего профиль, являющийся зеркальным отображением требуемой формы, равномерно распределяется по поверхности гипсовой формы. Избыток массы вытесняется, образуя «бахрому» над верхней кромкой, которая в конце формования срезается специальным резцом. Избыток влаги из массы отсасывается в ходе формования пористой гипсовой формой, при этом сырец несколько уплотняется и приобретает механическую прочность, достаточную для транспортировки и дальнейшей обработки.

Части изделий сложной формы: ручки чашек, носики чайников и другие формуют литьем. Отдельные части склеивают в целое изделие шликером с добавкой 0,5% декстрина.

Для тонкостенных изделий наиболее эффективна радиационная или инфракрасная сушка. После сушки изделия подвергают в тоннельных или конвейерных печах утельному обжигу: фаянсовые – при температуре 1220–1280°С, фарфоровые – 850–950°С. Затем изделия глазуруют и обжигают вторично: фаянс при 1100–1150°С, фарфор – 1320–1350°С. Повышенная температура утельного обжига фаянса (по сравнению с фарфором) обусловлена пониженным содержанием плавней в массе и необходимостью более плотного спекания.

Декорирование изделий в зависимости от их назначения и вида декоров производят либо до политого обжига либо после. Для декорирования применяют керамические краски – смеси окрашенных соединений (пигментов) со специальными плавнями. Различают краски – подглазурные и надглазурные. Первые наносят на изделие до глазурования и обжига, вторые – на глазурованное обожженое изделие и закрепляют обжигом в муфельных или электропечах при 600–900°С.

Подглазурные краски главным образом применяют для декорирования фаянса. В их состав вводят пигменты, устойчивые к воздействию глазури при обжиге – силикаты и алюминаты *Co*, *Ni*, *Fe*, а также оксиды *Cr*, *Ti*, *V*. Обычно подглазурные краски смешивают с 20% глазурной фритты и наносят на изделия, прошедшие утельный обжиг. Раскрашенные изделия глазуруют и подвергают политому обжигу, при котором краски закрепляются на изделии. Такой способ декорирования обеспечивает его высокую долговечность.

Надглазурные краски наиболее распространены. Они предназначены для декорирования и фарфора, и фаянса. Это смесь пигментов (оксиды *Cr*, *Fe*, *Mn*, *Co*, *Sb*, *Cu* и др.) с флюсами – специальными плавнями, обеспечивающими закрепление красок на глазурованном изделии и придающими им блеск. Для каждой краски подбирается флюс, неразрушающий ее при обжиге. В состав флюсов (наряду с кремнеземом) вводят оксиды свинца и бора. Флюсы плавят в тигельных печах, а затем измельчают совместно с пигментом в небольших шаровых мельницах с фарфоровыми барабанами и шарами. Содержание флюса в краске может достигать 70–80%(масс). Надглазурные краски обличаются более широкой и яркой палитрой, однако менее устойчивы к внешнему воздействию.

Декорирование осуществляют декалькоманией, печатью, аэрографией, шелкографией, штампом, отводкой, ручной раскраской, золочением, а также цветными глазурями и люстрами.

Декалькомания – декорирование путем перенесения на изделия многоцветных рисунков (деколей), отпечатанных литографским

способом на специальной бумаге керамическим красками. Участки изделий, на которые наносятся рисунки, смазывают специальной мастикой и слегка подсушивают, затем приклеивают рисунки и обжимают их мокрой губкой. Остатки бумаги и следы гуммированной пленки смывают 50%-ным раствором аммиака. Вымытые изделия подсушивают.

Печать – способ декорирования, заключающийся в перенесении на изделия одноцветных рисунков, отпечатанных на тонкой бумаге керамическими красками. Рисунки, предварительно выгравированные на медных валах или стальных досках, после заполнения полученного рельефа краской переводят на бумагу. Затем бумагу с полученными отпечатками разрезают на отдельные рисунки, которые во влажном состоянии переводят на изделия при помощи войлочных валиков, прокатываемых по бумаге. После этого влажную бумагу отделяют, а красочный контур, остающийся на изделиях, закрепляют обжигом.

Аэрография (шелкография) – декорирование изделий преимущественно из полуфарфора и фаянса, предназначенных для предприятий общественного питания. Этот способ основан на использовании трафаретов из плотной и прочной шелковой ткани, на которую наносят отверстия (просечки), соответствующие заданному рисунку. Трафарет накладывают на изделие и по нему прокатывают валик, смазанный краской. Краска продавливается через отверстия в трафарете и на изделии остается одноцветный рисунок заданной конфигурации.

Штамп – способ декорирования с помощью резиновых штампов. Краску наносят на стеклянную пластинку и обмакивают в нее штамп, наклеенный на мягкую губчатую резиновую подушку. Затем штамп прижимают к изделию, оставляя на нем отпечаток рисунка.

Отводка – способ декорирования бортов, ручек и других выступающих частей изделий полосками разной ширины, наносимыми керамическими красками либо золотом вручную кистью. Отводку тел вращения (тарелок, чашек, блюдец) выполняют на вращаемой от руки шайбе.

Ручная раскраска – способ декорирования дорогих и штучных изделий нанесением вручную сложного рисунка, выполняемый высококвалифицированными мастерами-художниками. Ручную раскраску зачастую применяют в совокупности с другими способами декорирования.

Золочение – способ декорирования преимущественно фарфоровых и фаянсовых изделий. Различают два способа нанесения золота на глазурованные изделия – порошковый и с помощью «жидкого» золота. При первом способе осажденное порошковое металлическое золото, смешанное с плавнем (Bi_2O_3) и лавандовым маслом наносят на изделие, а затем обжигают в муфельной печи. В результате плавления Bi_2O_3 золото закрепляется на поверхности глазури. Позолота при этом получается матовой, поэтому ее полируют тонкодисперсным кремнеземом или гладким агатовым пестиком.

Препараты «жидкого» золота представляют собой растворы его органических соединений. Их наносят на глазурованную поверхность изделий кистью и медленно высушивают. При обжиге (750–800°С) золото восстанавливается из соединений и на поверхности изделий появляется тонкая пленка блестящего золота. Этот способ позволяет существенно снизить расход последнего.

5.9. Технология производства технической керамики

К технической керамике относят многочисленные виды изделий, объединяемые условно в один класс по принципу использования их в различных областях техники. Они существенно отличаются по химическому и фазовому составу, строению и свойствам, однако имеют и некоторые общие отличительные признаки. В частности, их производят из высокочистых, часто полученных искусственно, в том числе и химическими методами порошков. Производство их отличается многооперационностью, разнообразием способов формования, диктуемых высокими требованиями к точности размеров изделий и их свойствам. По особенностям свойств техническая керамика может быть разделена на восемь классов: химическая, электротехническая, оптическая, магнитная, проводящая, сверхпроводящая, машиностроительная, биологическая. Каждый класс керамики включает несколько видов, отличающихся своим назначением. Принято техническую керамику подразделять по основному минералу, определяющему ее фазовый состав. В настоящем разделе рассматриваются только некоторые классы и виды технической керамики.

ХИМИЧЕСКИ СТОЙКАЯ ТОНКОЗЕРНИСТАЯ КЕРАМИКА

К этой группе относятся химическая посуда (тигли и др.), изготовляемая на основе фарфоровых масс, в которые за счет кварца и частично полевого шпата вводят высокоглиноземистые материалы (корунд, обожженный каолин и др.), что повышает не только химстойкость, но термостойкость и механическую прочность изделий. С увеличением в массе глинозема значительно

растет температура обжига. Для снижения ее приходится вводить в массу до 2% плавней (плавиковый шпат, магнезит, доломит и др.), Особенностью подготовки масс является также необходимость предварительного обжига каолина на шамот (1450°С) и глинозема до полного перехода в α-форму (до 1450°С). Способ формования определяется видом изделий. Тонкостенные изделия (тигли) формуют литьем, более массивные (ступки, пестики) – пластическим формованием в гипсовых формах.

Обжигают изделия в туннельных и камерных печах в капселях. Для тонкостенных изделий до глазурования необходим утельный обжиг (900–950°С), температуру политого обжига устанавливают в зависимости от состава глазури.

Химически стойкие керамические материалы имеют плотность 2300–2750 кг/м^3, открытую пористость – 0–0,1%, прочность при сжатии 55–95 МПа, огнеупорность 1600–1800°С.

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА

Ее изготовляют на основе фарфоровых масс по традиционной технологии. Значительное количество глинистого компонента в фарфоровой массе обеспечивает ее высокую пластичность и позволяет формовать изделия сложной формы, в том числе и крупногабаритные. Этот вид керамики отличается отсутствием водопоглощения, высокой химической стойкостью, стойкостью к электрическим разрядам, а также к тепловому воздействию.

Фарфоровые изоляторы, работающие на открытом воздухе или в закрытых помещениях при номинальном напряжении тока 50 Гц, делятся на:

изделия, применяемые в электротехнических установках, работающих при напряжении до 1000 В – низковольтный фарфор;

изделия, применяемые для трансформаторов, распределительных устройств и других установок, работающих при напряжении более 1000 В – высоковольтный фарфор.

По условиям службы различают фарфоровые изоляторы:

- высокого напряжения, стационарные и аппаратные;
- высокого напряжения линейные;
- низкого напряжения линейные штыревые;
- установочная керамика.

Низковольтный фарфор используют в основном для изготовления установочной керамики и изоляторов низкого напряжения. Разнообразный ассортимент изделий установочного фарфора формуют прессованием увлажненного пресс-порошка, полученного в распылительном сушиле. Для снижения усадки влажность масс (особенно для ответственных изделий) снижают до минимума (3–5%) за счет введения в массу пластификаторов, в основном кремнеорганических соединений (3–4%). Тщательно перемешанную массу формуют на мощных гидравлических или эксцентриковых пресс-автоматах, создающих постепенно нарастающее высокое давление до 100 МПа.

Отпрессованные изделия сушат в конвейерных, туннельных или камерных сушилах, очищают от заусениц и пыли и глазуруют. Толстые стенки изделий и высокая прочность полуфабриката позволяют проводить однократный обжиг при 1320–1350°С.

Высоковольтные изоляторы формуют главным образом пластическим способом, хотя и более сложным, чем при формовании посуды. Различают три его стадии: протяжка болванок на вакуум-прессе при влажности 23–25%; предварительная формовка болванки; подвялка до влажности 16–18%, обточка заготовки по заданному чертежу и нарезка винтовых поверхностей.

Придание болванке предварительной формы осуществляется в гипсовых формах на формовочном станке с помощью шаблона. Обточку заготовок производят на токарно-винторезных или фрезерных станках. Изоляторы обтачивают при помощи резцов с режущей кромкой, соответствующей профилю изолятора. Обработанные изделия подвергают окончательной сушке, затем очищают и глазуруют путем окунания на конвейерных глазуровочных машинах. Глазурованные изделия подсушивают и обжигают однократно в тоннельных или периодических печах при 1320–1350°С.

Высоковольтные изоляторы изготовляют из фарфора, удовлетворяющего следующим требованиям: прочность при растяжении глазурованных изделий 35–55 МПа, при статическом изгибе – 70–140 МПа, тангенс угла диэлектрических потерь при частоте тока 50 Гц не более –0,025–0,03, диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц не более 7–8.

Высокая плотность изделий из высоковольтного фарфора обеспечивается значительным количеством стеклофазы, образующейся при обжиге за счет увеличения в шихте количества полевого шпата (до 20–25%). При этом важное значение имеет не только общее количество щелочей, вводимых в массу с полевым шпатом, но и их состав. Соотношение $K_2O : Na_2O$ должно быть не менее 2:1. При замене Na_2O на K_2O улучшаются электротехнические свойства фарфора, а также уменьшается деформация изделий и расширяется интервал температур, при которых сохраняется спекшееся состояние при обжиге фарфора.

Крупные ребристые изоляторы формуют по частям и склеивают части между собой, обрабатывая стыки шликером из той же

массы или раствором соды и притирая их друг к другу на специальном станке.

Подвялку заготовок производят в подвялочных камерах, затем сушат в камерных, тоннельных или полочных конвейерных сушилах. Высушенные изделия осматривают для выявления дефектов, затем очищают от пыли сжатым воздухом и глазуруют путем окунания или распыливанием из пульверизатора. Части изоляторов, не подлежащие глазурованию, перед обработкой смазывают горячим раствором парафина в керосине или другим несмывающимся водой веществом. Глазурованные изделия слегка подсушивают и обжигают при температуре 1320–1410°С. Обжиг ведут в основном в тоннельных печах. Для обжига крупногабаритных изоляторов используют периодические печи выкатным подом.

Большинство изделий высоковольтного фарфора армируется: изолятор соединяют с металлической арматурой, позволяющей укреплять его в электроаппаратуре. Места, которые нужно соединить с арматурой, для лучшего сцепления со связкой (состав цемент: песок – 3:1) делают рифлеными.

ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НЕПЛАСТИЧНОГО СЫРЬЯ

Данная группа включает разнообразные по составу и свойствам плотные, спекшиеся, тонкозернистые керамические материалы, широко применяемые в различных отраслях современной техники. Сырьем для их производства, как правило, служат синтетические материалы преимущественно в виде оксидов, солей или гидроксидов металлов с минимальным содержанием посторонних примесей (плавней). Отсутствие в составе шихты глинистого компонента и плавней обуславливает, с одной стороны, их непластичность, а с другой, – низкую реакционную способность, которую приходится компенсировать за счет тонкого измельчения компонентов (1–2 мкм и менее) традиционными способами (шаровая мельница) либо путем использования специальных способов подготовки сырья. К ним относятся:

Золь-гель метод. Смесь алкоголятов металлов заданного состава гидролизуют. Химическое взаимодействие и конденсация продуктов гидролиза сопровождаются формированием пространственной структуры и приводят к образованию геля, при высушивании которого получают химически однородные высокодисперсные порошки с размером частиц 0,003–0,1 мкм.

Метод совместного соосаждения компонентов. Готовится раствор легкорастворимых солей, а затем осаждают соединения в виде нерастворимых гидрооксидов, карбонатов и оксалатов. Осажденные

соединения отделяют фильтрованием, промывают, высушивают и подвергают термообработке. В результате смешивания растворов, осажденные осадки имеют высокую степень гомогенности.

Метод термического разложения смеси солей. Смесь солей сначала плавят, а потом подвергают разложению, происходит смешивание на молекулярном уровне. Этот метод обеспечивает размер частиц 0,01–0,1 мкм, высокую степень дефектности и повышенную реакционную способность.

Криохимический метод представляет собой распыление водного раствора смеси солей в охлаждающую среду (гексан, толуол и др.). При этом образуются мелкие замороженные гранулы, по размерам соответствующие пылевидным каплям распыленного раствора. Находящийся в гранулах аморфный лед удаляют путем сублимации водяных паров при низких температурах и давлениях. Высушенные гранулы подвергают обжигу, при этом соли разлагаются, и образуется тонкодисперсный порошок с размером частиц 0,01–0,5 мкм.

Поскольку все компоненты для изготовления технической керамики сами по себе пластичностью не обладают, в них необходимо вводить пластификаторы связующие, обеспечивающие пластичность масс при обычных температурах и возможность использования традиционных способов формования (шликерного литья, прессования, экструзии), либо же пластификаторы, проявляющие свои свойства только при повышенных температурах.

При этом различают связующие термопластичные и термореактивные. Термопластичные (в основном парафин) плавятся при температуре 50–70°С, могут многократно переходить из твердого в жидкое состояние и обратно, их затвердевание достигается простым охлаждением, а удаление при тепловой обработке (технологическая связка сгорает при обжиге). Термореактивные связующие (фенолформальдегидные и мочевиноформальдегидные смолы) плавятся при 150–200°С, твердеют необратимо при выдержке в нагретом состоянии, связка не удаляется, а входит в состав изделия. Чаще используют термопластические связующие.

Минеральные компоненты вводят в состав термопластичных масс после предварительной обработки – измельчение до удельной поверхности 3000–10000 $см^2/г$ и сушки до остаточной влажности не более 0,1–0,2 %, так как наличие влаги ухудшает смачиваемость парафином минеральных частиц. Для улучшения смачиваемости используют также ПАВ, содержащие полярные группы и неполярные углеводородные радикалы, которые вводят в состав в количестве 10–15 %. Это позволяет снизить содержание парафина с 50 % до 13–15 %(масс).

Минеральную составляющую смешивают с расплавленным парафином в шаровых мельницах, лопастных мешалках при 80–90°С, что примерно на 20°С выше температуры литья для удаления воздуха, попадающего в шликер при перемешивании, массу обязательно вакуумируют в течение 1–3 ч. Такие массы формуют методом горячего литья.

Горячее литье под давлением осуществляют в специальных литьевых аппаратах. В непрерывно охлаждаемую форму нагнетают горячий шликер путем подачи воздуха при давлении 2–5 атм в герметичный термостатированный резервуар над уровнем залитого в него шликера. Форму, заполненную шликером, выдерживают под давлением в течение времени, достаточного для полного затвердевания всей отливки, что может составлять от нескольких секунд до нескольких минут. После затвердевания массы наблюдается частичная усадка сырца за счет заполнения материалом микротрещин и раковин, образовавшихся в ходе формования.

Качество отливок зависит от вязкости шликера, следовательно, определяется в основном его температурой. Снижение температуры ускоряет отвердевание, но может привести к дефектам отливки, а перегрев снижает плотность отливки. Оптимальной при использовании парафина считается температура литья 65–70°С.

Эффективность литья во многом зависит от конструктивного решения формы, условий подачи шликера, теплопроводности массы и формы и т.д. Для получения тонкостенных изделий (тигли и т.п.) используют способ *«намораживания»*. Охлаждаемую металлическую болванку заданной формы погружают в горячий шликер. Стенки изделия формуются благодаря теплоотдаче шликера в болванку.

Горячее прессование осуществляется при температурах свыше 1000°С. Уплотнение смеси совмещается с первым этапом обжига, что интенсифицирует твердофазовые процессы и соответственно уплотнение. Этим путем получают наиболее высокоплотные изделия (пористость менее 0,5%).

При отсутствии влаги в сформованном полуфабрикате изделий технической керамики операция сушки заменяется удалением из полуфабриката термопластичного связующего. Без предварительного удаления парафина обжиг сформованных изделий невозможен, так как полуфабрикат расплывется.

Основной способ удаления парафина – термообработка полуфабриката, помещенного в засыпку из мелкого инертного пористого минерального порошка (чаще это глинозем). По мере нагревания парафин расплавляется и отсасывается с поверхности изделий в прилежащие слои засыпки. Из внутренних слоев изделия парафин мигрирует к наружным, подобно перемещению влаги при сушке глинистых масс. Его пиролиз при дальнейшем повышении температуры должен происходить главным образом в объеме засыпки.

До температуры примерно 150°С парафин расплавляется и происходит его капиллярное всасывание засыпкой. Разложение парафина при этом незначительное. От 150°С до 300°С продолжается удаление связки из полуфабриката, но одновременно происходит интенсивное разложение парафина, сопровождающееся большим газовыделением. Около 300°С особенно для массивных изделий рекомендуется приостанавливать повышение температуры для приближения этих процессов к полному завершению. Остаточное содержание органического вещества после данного периода может снижаться до 5–10% от первоначального.

Один из вариантов технологии заключается в том, что изделия извлекают из засыпки после термической обработки при температуре 300°С или несколько ниже, так как в этом случае остаточное содержание связки 3–4% обуславливает их удовлетворительную прочность, достаточную для транспортировки полуфабриката и садки его в обжиговую печь. Вместе с тем, указанное количество остаточной связки может быть удалено при окончательном обжиге без засыпки, не вызывая при этом расплывания и вспучивания изделий. Такой процесс термообработки при пониженных температурах называют «сушкой в засыпке».

Значительно более распространен другой вариант технологии. Температуру продолжают повышать выше 300°С, обеспечивая полное завершение процесса пиролиза тяжелых фракций связки в теле изделия и в засыпке, а также выгорание выделившегося углерода. Нагрев прекращают в начале процесса спекания,при этом достигается некоторое уплотнение и упрочнение полуфабриката. В этом случае весь процесс называют «выжиганием связки» или даже предварительным «утельным» обжигом. В зависимости от состава керамики конечная температура выжигания может составлять от 900 до 1200°С. Затем процесс останавливают во избежание взаимодействия и сильного сцепления изделия и минеральной засыпки.

Для выжигания парафиновой связки полуфабрикат с засыпкой помещают в капсели. Используют периодические камерные или тоннельные печи с электрообогревом, что позволяет строго регулировать температурный режим. Электропечи снабжают тяговыми устройствами для полного удаления продуктов разложения связки. Обжиг изделий проводят в контролируемой газовой среде, в т.ч. в водороде, инертных газах, или в вакууме. Температура

обжига в ряде случаев может достигать 1600–2500°С, а его продолжительность составлять от нескольких минут до нескольких суток.

Классифицируют изделия технической керамики в основном по фазовому составу соединений в обожженном продукте. Различают техническую керамику на основе: 1) высокоогнеупорных оксидов;2) силикатов и алюмосиликатов; 3) титанатов, цирконатов и других соединений с высокой диэлектрической проницаемостью; 4) феррошпинелей; 5)гидроксиапатита кальция; 6) тугоплавких бескислородных соединений. При этом в любой группе, выделенной по составу, могут быть представлены материалы разного функционального назначения.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ ОКСИДОВ

Материалы этой группы получают главным образом на основе Al_2O_3, MgO, CaO, BeO, ZrO_2, UO_2 или ThO_2. Отличительная особенность их технологии в том, что исходное сырье (технический глинозем или соответствующие химически чистые оксиды) предварительно подвергают обжигу при 1300–1450°С для снижения усадки при их окончательном обжиге.

Корундовая керамика (на основе β–Al_2O_3) благодаря высокой механической прочности, химической стойкости и электрофизическим свойствам нашла широкое применение в электронике, машиностроении, авиации, а также при изготовлении тиглей для плавки различных материалов и в качестве биокерамики. Керамика на основе MgO и CaO используется главным образом при изготовлении тиглей для плавки металлов, в том числе и редких. Керамика на основе стабилизированного ZrO_2 может эксплуатироваться при 2300–2500°С. Такие тигли могут служить для плавки кварцевого стекла и многих металлов, включая платину. Кроме того, этот вид керамики может использоваться в качестве твердого электролита в высокотемпературных источниках тока. Керамику на основе оксидов берилия, тория и урана используют в атомной энергетике (конструкционные материалы, замедлители тепловых нейтронов, ядерные топливные элементы).

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Эта группа материалов включает несколько видов.

Алюмосиликатная керамика с различным содержанием Al_2O_3 (45–70% в муллито-кремнеземистой и 70–90% в муллито-корундовой керамике) отличается плотной тонкозернистой структурой.

Для снижения температуры спекания в массы вводят добавки–плавни (CaO, MgO, BaO и др.). Области применения – высокочастотная и высоковольтная электроизоляция, мелющие тела для керамической промышленности и др.

Стеатитовая керамика – материал с преобладающим содержанием клиноэнстантита $MgO \cdot SiO_2$. В массы вводят (%–масс.) 60–85 талька, 10–18 $BaCO_3$, до 15 пластичной глины. Области применения – высокочастотные и высоковольтные диэлектрики в радиотехнической аппаратуре, в т.ч. эксплуатируемой в тропическом климате или при высокой влажности.

Форстеритовая керамика – материал, основной кристаллической фазой которого является форстерит $2MgO \cdot SiO_2$. Ее производят в основном из талька и магнезита с добавками глины или бентонита. В обожженных изделиях образуется 10–15% стекловидной фазы, придающей ей вакуум-плотность. Эта керамика имеет высокий ТКЛР, что позволяет использовать ее в вакуумной технике в спаях с металлами, например с титаном.

Кордиеритовая керамика – материал, основной кристаллической фазой которого (около 80%) является кордиерит $2MgO \cdot 2Al_2O_5 \cdot SiO_2$, остальное муллит, корунд и стеклофаза. Сырьем служит тальк, глина и технический глинозем. Кордиеритовые массы отличаются узким интервалом спекания (15–20°С). Для расширения его в массы вводят полевой шпат или оксид циркония. Отличительное свойство кордиеритовой керамики – высокая термостойкость, обусловленная низким ТКЛР. Область применения – диэлектрик в высоко- и низковольтной электротехнике, используется также для изготовления дугогасительных устройств высоковольтных выключателей и термостойкой посуды.

Цельзиановая керамика – материал, основной кристаллической фазой которого является цельзиан $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Изделия производят из глин, каолинов и $BaCO_3$ по двухстадийной технологии. Сначала синтезируют цельзиан, для чего используют брикетированную массу с добавкой плавней, снижающих температуру синтеза до 1250–1300°С. Полученный спек тонко измельчают, в массу вводят пластификатор (глину или необожженную исходную смесь) и формуют полуфабрикат пластическим способом или прессованием. Цельзиановая керамика характеризуется низкими диэлектрическими потерями, высоким удельным объемным сопротивлением, а также удовлетворительной механической прочностью и малым ТКЛР. Применяется для изготовления некоторых радиотехнических деталей.

Волластанитовая керамика – плотный тонкозернистый материал, основной кристаллической фазой которого является волла-

станит $CaO \cdot SiO_2$. Сырьем служит природный волластанит. Обжиг производят при 1200—1300°С. Плотноспекшаяся волластанитовая керамика термостойка и имеет высокие электрофизические и механические показатели. При содержании примесей до 1—1,5% материал используют в качестве высокочастотного диэлектрика.

Литийсодержащая керамика — тонкозернистый материал с преобладающим содержанием алюмосиликатов лития (эвкриптита $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, сподумена $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ или петалита $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$). Сырье — природные литиевые минералы (преимущественно сподумен) или шихта из глины, кварца и Li_2CO_3. В последнем случае формованию полуфабриката предшествует синтез сподумена при 1200—1250°С. В зависимости от назначения изготовляют изделия плотного и пористого строения. Пористая керамика обычно более термостойка. Плотные изделия разрушаются при температурном перепаде 500, а пористые при 1150°С. Высокая термостойкость материала обусловлена малым положительным или даже отрицательным значением его ТКЛР: $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ у плотных изделий и от $-0{,}23 \cdot 10^{-6}$ до $+0{,}61 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$ у пористых. Наряду с хорошей термостойкостью материал обладает достаточно высокими электроизоляционными свойствами, благодаря чему его применяют для производства некоторых изделий радиотехнического назначения, а также других изделий, например, воздухоподогревателей, работающих в условиях резких смен температур.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Конденсаторная керамика — группа материалов преимущественно на основе рутила TiO_2 или титанатов ($CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$). Высокая диэлектрическая проницаемость таких материалов дает возможность существенно уменьшить габариты изготовляемых из них конденсаторов и обеспечить миниатюризацию электронных радиосхем.

Синтез кристаллических фаз, образующих эти минералы, как правило, проводят за счет твердофазовых реакций термообработкой порошкообразных или брикетированных смесей исходных компонентов (оксидов, карбонатов) или смесей, полученных например золь-гель методом или методом соосаждения.

Изделия, состоящие преимущественно из TiO_2, обжигают в окислительной атмосфере во избежание восстановления титана до низшей степени окисления, поскольку это может привести к увеличению электронной проводимости и диэлектрических потерь. В зависимости от состава обжиг проводят при 1250—1400°С, обычно в электропечах с карбидкремниевыми нагревателями.

Сегнетокерамика — разновидность конденсаторной керамики, преимущественно на основе $BaTiO_3$, отличающаяся исключительно высокими значениями диэлектрической проницаемости (до 10000), что обусловлено сегнетоэлектрическим эффектом. Этот эффект — явление спонтанной поляризации. В сегнетоэлектриках имеются индуцированные (постоянно существующие) электрические диполи. Вследствие теплового движения атомов (ионов) они ориентированы беспорядочно, но при определенной температуре выстраиваются в цепочки, у которых векторы дипольных моментов ориентированы в одном направлении. Происходит спонтанная (самопроизвольная) поляризация, сопровождающаяся резким увеличением диэлектрической проницаемости материала.

Пьезокерамика — группа материалов на основе титанатов, цирконатов, ниобатов, например бария или свинца. Кристаллическая фаза этих материалов может быть представлена либо одним из вышеуказанных соединений, либо их твердыми растворами. Их характерная особенность — способность проявлять пьезосвойства после поляризации в электрическом поле. По существу пьезокерамика — это поляризованная сегнетокерамика.

Прямой пьезоэффект характеризуется тем, что сегнетоэлектрики способны изменять свою поляризованность под действием электрического поля с деформацией (изменением размеров) образцов. Обратный пьезоэффект — изменение поляризованности образца под действием механической нагрузки сопровождается образованием избыточных зарядов на поверхности пьезоэлектрика. Первый эффект используют в генераторах ультразвука, второй — как в датчиках информации, так и обычных зажигалках.

Технология пьезокерамики аналогична той, которую используют в производстве конденсаторной керамики, но включает дополнительную операцию — поляризацию обожженных изделий в постоянном электрическом поле при 100—150°С и напряженности поля 5–8 кВ/мм.

НОВЫЕ ВИДЫ КЕРАМИКИ

Керамика — материал с тысячелетней историей в силу уникальности своих свойств находит себе все новые и новые области применения. Широту спектра ее применения и разнообразие свойств показывает характеристика двух видов материалов, родившихся на основе керамики в последний период: биокерамики и керметов.

Биокерамика — материалы, применяемые в стоматологии и костно-пластической хирургии для изготовления зубных протезов и имплантантов, а также нанесения на них активного слоя, обеспечивающего биологическое связывание с костной тканью; для

замещения дефектов костей и пластики дефектов черепа и позвоночника. Особенно перспективна биологически активная гидроксиапатитная биокерамика.

Это материал, получаемый по традиционной керамической технологии из синтетического гидроксиапатита кальция ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), который имеет тот же химический состав и структуру пор, что и костные ткани в организме человека, чем и объясняется их высокая биологическая совместимость.

Порошок гидроксиапатита кальция синтезируют мокрым, сухим или гидротермальным способом. Формуют изделия шликерным или горячим литьем, а также обычным и гидростатическим прессованием. Спекают полуфабрикат при 1200—1300°С. Изделия для зубного протезирования с плотностью близкой к теоретической (3,16 г/см^3) получают горячим прессованием.

Керметы – классические композиционные материалы, сочетающие свойства керамики и металла, откуда они и получили свое название. В результате взаимодействия армирующего керамического заполнителя и металлической матрицы создается новый материал, обладающий более высокими эксплуатационными свойствами, чем его составляющие. В качестве неметаллических фаз в керметы вводят высокоогнеупорные оксиды (Al_2O_3, Cr_2O_3, Y_2O_3, BeO, MgO, ZrO_2) или некоторые карбиды, бориды, нитриды и силициды, а в качестве тугоплавких металлов – *Ni*, *Co*, *Cr*, *Fe*, *W*, *Mo*, *Nb*, *Ta* и др. Наибольшее распространение в производстве керметов нашел хром, так как несмотря на высокую испаряемость он имеет сравнительно высокую температуру плавления (1860°С) и удовлетворительно сопротивляется окислению при высоких температурах.

Керметы изготовляют с использованием практически всех способов керамической технологии. Принципиальная схема их производства включает подготовку порошков исходных компонентов и их смешивание, формование полуфабриката и его обжиг, механическую обработку (шлифование) изделий. Обычно используют высокодисперсные порошки с размером частиц 1—5 мкм, измельченные для предохранения от окисления в ацетоне, бензине и др. Наиболее распространено прессование пластифицированных масс использованием всех вариантов прессования: одноосное, гидростатическое, горячее. В некоторых случаях применяют шликерное литье и пластическое формование, но так как металл и керамика существенно отличаются по плотности, то при литье добавляют вязкие органические жидкости, предотвращающие расслаивание суспензии.

При пластическом формовании в массу вводят пластификатор, например, 5%-ный раствор поливинилового спирта. Для удаления связки необходимы осторожная сушка и предварительный обжиг полуфабриката при 550°С. Литье шликеров обычно осуществляют в гипсовые формы. Для предотвращения осаждения тяжелой твердой фазы в шликер вводят специальные добавки, регулирующие вязкость и смачивающую способность жидкой фазы, а также ее pH.

Обжигают керметы в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.) или в нейтральном газе (аргон, гелий) или в водороде, т.е. в условиях исключающих окисление металлов и других компонентов. Так как карбиды в вакууме разлагаются, керметы на их основе обжигают в угольных трубчатых электрических печах, а керметы на основе оксидов – в защитной среде аргона. Температура обжига зависит от температуры плавления применяемого металла и обычно находится в пределах 1500—1800°С.

Из числа оксидных керметов наиболее изучены и получили распространение керметы на основе оксида алюминия на связке из металлического хрома. Они обладают хорошими электрофизическими, теплофизическими и механическими свойствами, устойчивы против окисления при температурах до 1200, а при кратковременном воздействии до 1500°С. Их отличие – очень высокая термостойкость. Они выдерживают без разрушения до 1000 циклов резкого охлаждения после нагрева до 1050°С, что определило их применение для изготовления деталей реактивных двигателей.

Керметы в целом обладают рядом ценных свойств, присущих как керамике (высокая твердость, прочность и окалиностойкость, малая ползучесть), так и металлам (высокие теплопроводность, электропроводность, стойкость к ударным нагрузкам). Уникальное сочетание таких свойств позволяет использовать керметы в ракето- и судостроении, атомной и авиационной промышленности. Их широко применяют также для обработки металлов резанием, в ядерной технике в качестве материалов для тепловыделяющих элементов и регулирующих стержней.

6. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛА И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕГО

6.1. Стеклообразное состояние и свойства стекол

Человек стал использовать природное вулканическое стекло примерно 75 тысяч лет назад для изготовления наконечников стрел. 14 тысяч лет назад он начал применять нагрев природного обсидиана при его обработке, и порядка 5 тысяч лет назад научился варить искусственные стекла. Первые стеклоизделия использовались в основном как украшения. Родина первых изделий из стекла – Малая Азия, оттуда стекло перешло в Египет. Именно там были изобретены технологические приемы, которые в значительной степени используются и по сей день (например стеклодувная трубка). Затем центром стеклоделия стал Древний Рим, а впоследствии эту технологию освоили в Византии и в Венеции. Позже этим искусством овладели жители Германии, Богемии, Франции.

Первый стекольный завод на Руси был организован под Москвой в селе Духанино в 1635 году, а в 1668 году в Измайлово был построен второй стекольный завод, который принадлежал лично царю Алексею Михайловичу и обеспечивал царский Кремль посудой и украшениями. Огромная заслуга в развитии стеклоделия на Руси принадлежат М.В. Ломоносову. В 1735 г. он основал Усть-Рудицкую стекольную фабрику, где всего за три года (1749–1752) провел 2184 опытные плавки стекла, «коих не токмо рецепты сочинял, но и материалы своими руками развешивал, и в печь ставил...».

Стеклообразное состояние представляет собой аморфную разновидность твердого агрегатного состояния вещества, отличительной особенностью которого является неупорядоченное расположение частиц вещества в пространстве.

В соответствии с определением комиссии по терминологии АН СССР, данным в 1932 г., «стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава, независимо от их химического состава и температурной области затвердевания, и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное обратим».

Таким образом, в основу этого классического определения положены следующие отличительные признаки стекла:

а) аморфность – отсутствие в структуре дальнего порядка;

б) способ получения – из расплава путем его переохлаждения;

в) механические свойства, характерные для твердых тел, обусловленные высокими значениями вязкости;

г) обратимость процесса перехода расплав – стекло.

Необходимо обратить внимание, что хотя в практике стеклоделия действительно наиболее распространен способ получения стекла путем переохлаждения расплавов, который и вошел в вышеприведенное определение, известны и другие способы получения стекла: высокотемпературный гидролиз некоторых хлоридов, пиролиз органических смол, воздействие радиации и др.

В виде стекла можно получить многие неорганические (оксиды, галогениды, сульфаты, нитриты, сульфиды и селениды металлов) и органические (сахара, смолы, полиакрилаты) соединения.

В основу их классификации положен химический состав, выражаемый в виде суммы оксидов, входящих в них элементов, Оксиды, которые при отвердевании расплава образуют стекло, называют стеклообразующими. По виду стеклообразующего оксида стекла делятся на следующие группы: *силикатные* (стеклообразующий компонент SiO_2), *боратные* (B_2O_3), *фосфатные* (P_2O_5), *боросиликатные* ((B_2O_3 и SiO_2). Большинство промышленных стекол (~95 % всего объема производства) – стекла силикатные.

Промышленные составы силикатных стекол содержат, как правило, 5–7 компонентов, поэтому возможна классификация, отражающая химическую природу вводимых в состав оксидов: натриевокальциевосиликатные, алюмосиликатные, бороалюмосиликатные, алюмофосфатные, силикатные малощелочные и др.

Отличительными особенностями стеклообразного состояния являются нижеследующие:

• *рентгеноаморфность.* Все стекла, независимо от состава и температурной области затвердевания, рентгеноаморфны;

• *изотропность.* Свойства стекла одинаковы во всех направлениях, что обусловлено отсутствием направленной ориентации частиц;

• *отсутствие определенной температуры плавления.* Постепенно размягчаясь при нагревании, стеклообразные вещества переходят в жидкое состояние, а при охлаждении снова в твердое. При

этом с изменением температуры происходит постепенное и непрерывное изменение всех свойств стекла;

• *метастабильность и неравновесность*, т.е. наличие повышенного запаса внутренней энергии, которая в кристаллическом теле затрачивалась на построение кристаллической решетки. Последние два признака позволяют термодинамически и кинетически обосновать сам процесс стеклообразования.

Стеклообразное и кристаллическое состояния представляют собой две разновидности твердого агрегатного состояния вещества. Для кристаллического состояния характерно упорядоченное расположение частиц в пространстве. Стеклообразное состояние, как аморфная разновидность твердого состояния вещества, отличается неупорядоченным расположением частиц (атомов, ионов) в пространстве. Кристаллическому состоянию при нормальных условиях соответствует минимальное значение внутренней энергии, вследствие чего кристаллическое состояние является стабильным.

Стеклообразное состояние с термодинамической точки зрения метастабильно,так как отличается избытком свободной энергии из-за неупорядоченности строения. Согласно второму закону термодинамики такое состояние вещества неустойчиво и при внешнем воздействии должно переходить в стабильное (для переохлажденной жидкости это явление выражается в самопроизвольной кристаллизации). В стеклообразном состоянии высокая вязкость и малая диффузионная подвижность атомов предотвращает структурные перестройки, ведущие к кристаллизации, т.е. кинетический фактор препятствует протеканию термодинамически вероятного процесса. Однако нагревание стекла создает условия для его кристаллизации в основном за счет снижения вязкости расплава.

Неравновесность стеклообразного состояния обусловлена тем, что в вязкой стекломассе в процессе охлаждения не успевает установиться равновесие, определяемое более низкими значениями температуры, и в твердом стекле фиксируется неравновесная структура, характерная для некоторого высокотемпературного состояния. В свою очередь, вязкость определяется температурой. У стекол не существует строго определенной температуры затвердевания или плавления. Эти процессы идут постепенно в некотором температурном интервале, называемым « интервалом стеклования» и ограниченным двумя температурами: со стороны высоких температур t_f, когда происходит переход стекломассы из пластического состояния в жидкое, чему соответствует коэффициент вязкости 10^8 Па·с, а со стороны низких температур – t_g, когда стекло переходит из твердого в пластическое состояние. Этому переходу соответствует коэффициент вязкости $10^{12.5}$ Па·с.

Температуры t_g и t_f достаточно условные понятия, так как процессы размягчения и стеклования идут постепенно и непрерывно, однако они отражают важнейшее технологическое свойство стекла – ход вязкости, а значения вязкости, соответствующие температурам t_g и t_f, и их значения одинаковы для всех составов стекол.

С точки зрения кристаллохимии в структуре стекла имеется ближний порядок в расположении частиц и отсутствует дальний порядок. Так, например, в силикатных стеклах в соответствии с координационными требованиями каждый катион кремния окружен четырьмя анионами кислорода, которые располагаются в пространстве в вершинах тетраэдра, в центре которого находится катион кремния. В результате образуется отрицательно заряженная группировка атомов $[SiO_4]^{4-}$.Такой порядок расположения частиц (анионов относительно катиона) сохраняется во всех кристаллических модификациях кварца, а также в его аморфных формах – кварцевом стекле и расплаве кремнезема.

Дальний же порядок характеризует периодическое повторение в пространстве структурных группировок в соответствии с определенным набором элементов симметрии. Это – характерная черта кристаллического состояния вещества, в то время как для стеклообразного состояния характерно апериодическое расположение группировок атомов в пространстве.

Таким образом, и в кристаллическом кварце, и в кварцевом стекле образуется пространственная сетка из кремнекислородных тетраэдров, соединенных вершинами, однако в кристаллических структурах наблюдается строгая ориентация соседних тетраэдров друг относительно друга. Угол между соседними тетраэдрами в структуре низкотемпературного кварца равен 144°, а в структуре кристобалита – 180°. В кварцевом стекле такой порядок в расположении тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ отсутствует, а угол связи между соседними тетраэдрами меняется непрерывно в пределах от 120° до 180°.

Вещество, способное самостоятельно образовывать пространственную апериодическую сетку, называют стеклообразователем. Кроме диоксида кремния, в стеклообразное состояние легко переходят оксиды бора, фосфора, германия и мышьяка. Некоторые оксиды (*Ti*, *Se*, *Mo*, *W*, *Bi*, *Al*, *V*, *Te*, *Ga*) образуют стекла только при сплавлении с другими оксидами. Например, сравнительно легко образуются стекла в системах $CaO–Al_2O_3$, $CaO–Al_2O_3–B_2O_3$ и др. Кроме стеклообразующих оксидов, в составы стекол входят оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, которые в структуре стекла выполняют роль модификаторов, располагаясь в полостях структурной сетки. Введение модификаторов сопровождается разрывом структурной сетки стекол:

$$(-\overset{|}{\underset{|}{Si}}{}^{4+}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}{}^{4+}-)_\infty + Na_2O \rightarrow (-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O^{-}\ Na^+ \quad + \quad Na^+\ {}^{-}O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}{}^{4+}-)_\infty.$$

С увеличением концентрации модификаторов растет число таких разрывов, что приводит к снижению вязкости, увеличению электропроводности, изменению кристаллизационных свойств стекол и расплавов.

Оксиды бериллия, цинка, алюминия, титана, циркония, свинца относятся к группе промежуточных. Они могут как принимать участие в построении структурной сетки, так и выполнять функцию модификатора, располагаясь в ее полостях. Структурная роль в стекле промежуточных оксидов определяется их координационным состоянием. Например, алюминий образует с кислородом полиэдры двух типов: тетраэдры $[AlO_4]^{5-}$ и октаэдры $[AlO_6]^{9-}$. В тетраэдрической координации алюминий выполняет роль стеклообразователя, образуя структурную сетку совместно с кремнекислородными тетраэдрами. Поскольку ион алюминия является трехзарядным, то тетраэдр $[AlO_4]^{5-}$ несет избыточный по сравнению с тетраэдром $[SiO_4]^{4-}$ отрицательный заряд. Соблюдение электронейтральности достигается за счет локализации ионов щелочных металлов вблизи алюмокислородных тетраэдров, как показано на схеме

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}{}^{4+}-O-\overset{\overset{|}{O}}{\underset{\underset{|}{O}}{Al}}{}^{3\pm}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}{}^{4+}- \quad Me^+$$

Таким образом, в стекле образуются группировки $[(AlO_4)^{5-}\ Me^+]^{4-}$. Количественным критерием возможности их образования служит соотношение $[Me_2O]/[Al_2O_3] \geq 1$. В данном случае щелочные катионы уже не являются модификаторами и разрыва структурной сетки стекла не происходит, так как они локализованы в алюмокислородных группировках $[(AlO_4)^{5-}\ Me^+]^{4-}$. Эта структурная особенность находит отражение в свойствах стекол. Например, введение добавок оксида алюминия в натриевосиликатное стекло приводит к возрастанию вязкости, повышению химической устойчивости, твердости и т.п. В малощелочных стеклах образуются октаэдрические группировки $[AlO_6]^{9-}$ и алюминий, находясь в шестерной координации по кислороду, выполняет роль модификатора.

Химический состав стекла определяет особенности его структуры и весь комплекс свойств.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛА

ВЯЗКОСТЬ

Вязкость стекломассы и ее температурная зависимость – важнейшее технологическое свойство, определяющее температурные условия различных стадий стеклообразования – варки, гомогенизации, осветления, выработки, формования, дополнительной термообработки. Вязкость стекол зависит от температуры и химического состава (рис. 6.1). По характеру изменения вязкости кривую можно условно разделить на три участка: I – область высоких температур (до t_f), II – интервал стеклования ($t_g - t_f$), III – область низких температур (ниже t_g).

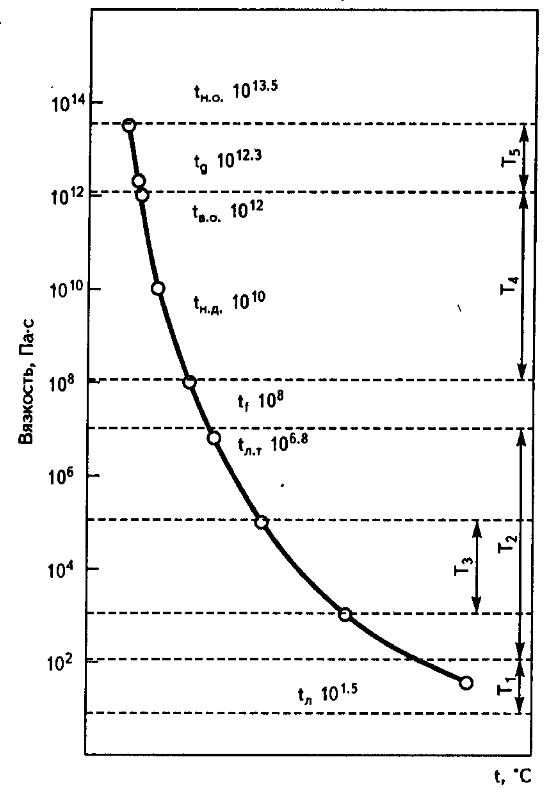


Рис. 6.1. Температурный ход изменения вязкости стекломассы

Температурный ход кривой вязкости дает подробную информацию для выбора температурных режимов варки, формования и термообработки стекла. На ней обозначены характеристические температуры, соответствующие определенным значениям вязкости, и температурные интервалы, соответствующие различным стадиям стеклоделия.

В вязкостно-температурном интервале Δ_1 проходят процессы варки, гомогенизации и осветления расплава. Вязкость в этом интервале составляет порядка 10 Па·с. Интервал Δ_2, в котором вязкость изменяется от 10^1 до 10^8 Па·с, определяет температурный интервал и скорость формования изделий из стекломассы. Большую роль при этом играет температурный градиент вязкости $\Delta\eta/\Delta t$ и скорость отвердевания $\Delta\eta/\Delta\tau$. Оба параметра определяются скоростью охлаждения стекломассы. Различают короткие и длинные стекла. Мерой «длины» стекла является температурный интервал, в пределах которого вязкость возрастает от 10^2 до 10^8 Па·с. «Длинные» стекла имеют температурный интервал 250–500 °С, а у «коротких» он составляет – 100–150 °С. Кривая температурного хода вязкости «короткого» стекла (рис. 6.2) в интервале 10^2–10^8 Па·с характеризуется крутым подъемом, а «длинного» — пологой кривой, в результате «короткое» стекло имеет узкий интервал значений температур, в котором может осуществляться формование, и для такого стекла получение изделий значительно

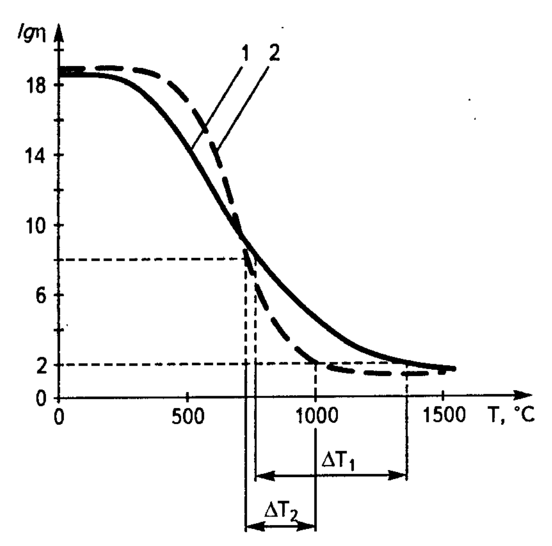


Рис. 6.2. Кривые температурного хода вязкости длинного (1) и короткого (2) стекла, ΔT_1 и ΔT_2 – температурные интервалы формования соответственно «длинного» и «короткого» стекол

сложнее. Интервал Δ_3 – интервал стеклования, вязкость изменяется от 10^8 до $10^{12,3}$ Па·с. Δ_4 – температурный интервал отжига.

Ниже приведена технологическая шкала вязкости

Вязкость, Па·с	Процесс
10^{19}	Вязкость при эксплуатации ($t_{комн}$)
10^{19}–10^{15}	Твердое состояние стекла
$10^{13,5}$–10^{12}	Отжиг стекла
$10^{12,3}$	T_g – температура стеклования
$10^{11,2}$	Температура прилипания к металлу
10^8	Спекание стекла
10^7	Моллирование
10^7–10^4	Прессование
10^6–10^3	Прокат
10^4	Горизонтальное вытягивание труб
10^3	Выработка листового стекла методом ВВС
$10^{2,5}$–10^2	Выработка в ручном производстве

Вязкость стекол определяется их составом. В ряду силикатных стекол наиболее высокие значения вязкости характерны для кварцевого стекла. Добавление щелочных оксидов приводит к резкому уменьшению вязкости, что обусловлено разрушением трехмерной сетки, появлением более подвижных структурных образований. Наиболее резко снижает вязкость Li_2O. Понижают вязкость также MgO, CaO, SrO, BaO. Тугоплавкие оксиды Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2 во всех случаях вызывают повышение вязкости. Следует отметить, что CaO, B_2O_3, MgO, ZnO в большей степени понижают вязкость в области высоких температур и в меньшей степени в области низких температур.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение характеризует интенсивность межмолекулярных сил, действующих на поверхности стекломассы. При производстве стекла действие сил поверхностного натяжения проявляется во многих технологических процессах и операциях, таких как гомогенизация, осветление, формование, выдувание, отопка края изделия, эмалирование, глазурование и т.д. Шарообразная форма газовых и стекловидных включений; гладкая и блестящая поверхность стекла также обусловлена действием сил поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение промышленных стекол в зависимости от состава может изменяться в пределах 0,155 – 0,470 Н /м, что примерно в четыре раза больше поверхностного натяжения воды. Высокое значение поверхностного натяжения в сочета-

нии со своеобразным ходом температурной кривой вязкости обусловливает возможность применения таких способов формования как непрерывное вытягивание листов стекла и выдувание полых изделий.

Поверхностное натяжение мало зависит от температуры. При повышении температуры на 100 °С поверхностное натяжение щелочно-силикатных стекол снижается всего на 2–4 %.

Значительное влияние на поверхностное натяжение оказывает состав стекла. Оксиды Li_2O, CaO, MgO, Al_2O_3, ZrO_2 повышают его, оксиды K_2O, PbO, B_2O_3, Sb_2O_3, наоборот, понижают поверхностное натяжение при введении их в большом количестве. Резко уменьшается оно при введении даже в небольших количествах соединений *Cr*, *Mo*, *V*, *As*, *Sb*, *W*.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ

Кристаллизационная способность стекол различна и определяется двумя факторами: скоростью образования центров кристаллизации (ЧЦК) и линейной скоростью роста кристаллов (ЛСК). Исследования Таммана в области кристаллизации показали, что ЧЦК и ЛСК зависят от температуры и эта зависимость выражается характерными кривыми рис.6.3.

По мере увеличения степени переохлаждения растет скорость образования центров кристаллизации и их число. После достижения максимальных значений в некотором температурном интервале, определяемом составом стекла, вязкостью стекломассы, а также природой выделяющейся кристаллической фазы, скорость образования центров кристаллизации уменьшается до нуля. Аналогичный вид имеет и кривая ЛСК. Относительное расположение кривых характеризует склонность расплава стекла к кристаллизации. Наиболее возможна вероятность кристаллизации стекол в области перекрывания кривых (заштрихованный участок).

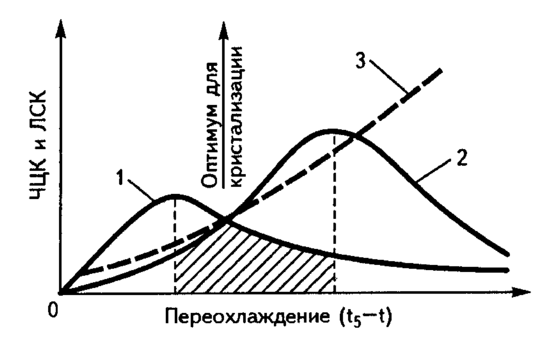


Рис. 6.3. Типичные кривые зависимости линейной скорости кристаллизации (1), скорости образования центров кристаллизации (2) и вязкости (3) от степени переохлаждения стекол

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Теплофизические свойства стекол (теплопроводность, теплоемкость, коэффициент термического расширения, термостойкость) принадлежат к числу важнейших эксплуатационных свойств стекла как конструкционного, строительного, защитного материала.

Теплопроводность имеет важное значение как для эксплуатационных свойств стекла, так и технологии ее производства, где процессы теплопередачи являются решающими. В интервале температур от 0 до 100°С теплопроводность силикатных стекол в зависимости от состава составляет от 0,6 до 1.34 Вт/м · °С. Наибольшей теплопроводностью обладает кварцевое стекло, у строительного листового стекла теплопроводность – 0,87 Вт/м · °С. С ростом температуры теплопроводность силикатных стекол возрастает.

Теплоемкость – характеризует способность вещества поглощать теплоту. Удельную теплоемкость определяют по количеству теплоты, которое необходимо затратить для нагрева единицы массы стекла на 1°С. Теплоемкость измеряется в Дж /кг · °С. Наряду с теплопроводностью она определяет скорость нагрева и охлаждения стекла. Используют эту величину при расчете стекловаренных и отжигательных печей, стеклоформующих машин, закалочных установок. Теплоемкость стекол возрастает по мере увеличения концентрации легких элементов (Li_2O, BeO, MgO). Наиболее низкой теплоемкостью обладают системы с высоким содержанием тяжелых элементов (PbO, BaO).

Расширение стекла при нагреве характеризуется отношением удлинения образца при нагреве на 1°С к исходной длине образца. Это отношение называется ***температурным коэффициентом линейного расширения*** (α) и определяется по формуле

$$\alpha = \Delta l / l(t_1 - t_2) = \Delta l / l\Delta t,$$

где Δl – увеличение длины образца при нагревании; l – исходная длина образца; t_2 и t_1 – температура образца после и до нагрева, °С.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) – важнейшее свойство стекол, особенно электровакуумных, химико-лабораторных, медицинских, электротехнических. ТКЛР в основном определяет термическую стойкость стекол, т.е. способность противостоять резким изменениям температуры, а также возможность получения надежных спаев стекла со стеклами других соста-

вов, керамикой, металлами. При нагреве спаянных материалов с сильно различающимися ТКЛР в них возникают напряжения, которые могут вызывать разрушение спая. ТКЛР в значительной степени зависит от состава и структуры стекла. Самое низкое значение ТКЛР характерно для кварцевого стекла ($5 \cdot 10^{-7}$ 1/°С). Повышение концентрации оксидов модификаторов (Me_2O) приводит к увеличению коэффициента термического расширения, а повышение содержания SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, MgO – к уменьшению α.

Термостойкостью называют способность стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения. На практике термостойкость стекол оценивают, как величину, обратную ТКЛР.

При резком охлаждении или нагревании в стекле возникают термоупругие напряжения, связанные с градиента температур в поверхностных слоях из-за низкой теплопроводности. При охлаждении возрастают напряжения растяжения, которые приводят к разрушению стекла. Величина этих напряжений пропорциональна увеличению разницы в расширении внутренних и наружных слоев, которая обратно пропорциональна ТКЛР; уменьшению упругости стекла; увеличению прочности стекла; увеличению его теплопроводности.

Максимальной термостойкостью обладает кварцевое стекло (1000 °С), поскольку оно имеет оптимальное сочетание всех этих свойств. Термостойкость большинства промышленных стекол составляет 80 – 90 °С, боросиликатных – 200 – 250 °С.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

К группе электрических свойств относятся электропроводность и диэлектрические свойства.

Электропроводность характеризует способность материала проводить электрический ток. При обычных условиях стекло является изолятором. При повышении температуры электрическая проводимость стекол возрастает и достигает у стекломассы величин 10^{-2}–10^{-1} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Электрический ток в стеклах переносится главным образом подвижными щелочными ионами, поэтому увеличение содержания щелочных оксидов приводит к повышению электропроводности стекол, а увеличение содержания оксидов SiO_2, ZrO_2, B_2O_3, Al_2O_3 – к ее уменьшению.

По диэлектрическим свойствам силикатные стекла при температурах ниже T_g принадлежат к классу диэлектриков. Они имеют низкие значения диэлектрической проницаемости и невысокие диэлектрические потери.

Диэлектрическая проницаемость количественно характеризует поляризацию диэлектрика, практически ее определяют по изменению емкости вакуумного конденсатора при помещении исследуемого диэлектрика между его пластинами, т.е.

$$\varepsilon = C_x / C_o,$$

где C_x – емкость конденсатора с диэлектриком; C_o – емкость вакуумного конденсатора.

Диэлектрическая проницаемость стекол зависит от их состава и изменяется для силикатных стекол в пределах 3,81 (кварцевое стекло) до 16,2 (стекла с содержанием оксидов тяжелых металлов до 80%).

Диэлектрические потери характеризуют долю энергии электрического поля, превратившуюся в тепловую в объеме диэлектрика. Диэлектрические потери стекол складываются из потерь проводимости, релаксационных, деформационных и резонансных потерь. В ряду силикатных стекол наиболее низкие диэлектрические потери характерны для кварцевого стекла: tg δ при 20 °С и частоте 10^6 Гц равен 0,0001, натриевосиликатное стекло при 10^3 Гц имеет tg d = 0,1000, т.е. на четыре порядка больше.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛА

К оптическим свойствам стекол относят показатель преломления, дисперсию, коэффициент дисперсии.

Показатель преломления характеризует изменение скорости распространения света в веществе (C_x) по сравнению с вакуумом (C_o), т.е. $n = C_o / C_x$. Показатель преломления может быть также определен как отношение синуса углов, образуемых лучом света с нормалью к поверхности раздела между средами (рис. 6.4). Показатель преломления зависит от длины волны света. Основными показателями преломления, используемыми при расчетах оптических систем, являются n_c, n_f и n_d для длин волн λ_c =656,3 нм, λ_f = 486 нм и λ_d = 589,3 нм.

Дисперсия характеризует изменение величины показателя преломления с изменением длины волны падающего света. Средняя дисперсия равна разности показателей преломления для крайних длин волн, т.е. $n_f - n_c$. Частной дисперсией называется разность

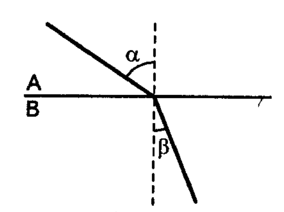


Рис. 6.4. Преломление светового луча

показателей преломления средней и одной из крайних длин волн ($n_f - n_d$ и $n_d - n_c$). Коэффициент дисперсии определяется как соотношение $n_d - 1/n_f - n_c$.

К важнейшим оптическим свойствам стекла также относятся коэффициенты пропускания, отражения и поглощения, определяющие, соответственно, какую долю падающего света стекло пропустит, отразит и поглотит.

По оптическим свойствам, а именно по высокому светопропусканию в видимой области спектра (до 90%), по величине показателя преломления, изменяющегося в пределах от 1,3 до 2,2, средней дисперсии (0,0055 – 0,0300) и коэффициенту дисперсии (25 – 100), стекло не имеет себе равных среди известных твердых материалов.

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКЛА

Способность стекла противостоять разрушающему действию различных реагентов называется химической устойчивостью. Химическая устойчивость стекол в значительной степени зависит от химической природы действующего реагента.

По характеру действия на стекло агрессивной среды можно разделить на две группы:

• реагенты, растворяющие щелочную составляющую стекла. К ним относятся вода (влажная атмосфера), растворы кислот, нейтральные и кислые растворы солей;

• реагенты, действующие на кислотную составляющую стекла (SiO_2). К ним относятся растворы гидроксидов, карбонатов, фосфатов, фтор, плавиковая кислота.

Особенность действия реагентов первой группы состоит в том, что они вызывают гидролиз щелочных силикатов.

Например, $Na_2SiO_3 + H_2O \Rightarrow 2NaOH + SiO_2 \cdot H_2O$.

В качестве продуктов реакции образуются гель кремневой кислоты и щелочь. Полученные щелочи карбонизируются углекислотой воздуха, стекло выщелачивается, а на поверхности образуется равномерный слой геля кремневой кислоты. Этот слой со временем утолщается и препятствует дальнейшему разрушению стекла.

Реагенты второй группы разрушают непосредственно кремнекислородный каркас стекла, в результате чего полностью удаляются его поверхностные слои, причем скорость стравливания постоянна, а глубина проникновения пропорциональна времени воздействия реагента. Никаких защитных пленок в данном случае не образуется.

Химический состав стекла оказывает большое влияние на химическую устойчивость. Увеличение содержания щелочных оксидов понижает химическую устойчивость к действию реагентов как

первой, так и второй группы. Химическая устойчивость промышленных силикатных стекол к действию кислот повышается при введении оксидов бора, алюминия, кремния, титана, циркония. Щелочеустойчивость промышленных стекол возрастает при введении оксидов бериллия, цинка, алюминия и особенно диоксида циркония. Вредное действие, кроме щелочных оксидов, оказывают также оксиды магния, бария, свинца и титана.

Мерой устойчивости стекла является количество щелочей или других компонентов, перешедших в раствор при кипячении в воде или растворах щелочей. Для оценки и сравнения химической устойчивости стекол используют шкалу, получившую название «гидролитические классы стойкости».

Класс	Описание	Объем раствора 0,01 н HCl, пошедший на титрование
I	Неизменяемые водой	0 – 0,32
II	Устойчивые	0,32 – 0,65
III	Твердые аппаратные	0,65 – 2,80
IV	Мягкие аппаратные	2,80 – 6,50
V	Неустойчивые	6,50 и выше

Большинство промышленных стекол относится к третьему гидролитическому классу.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

К группе механических свойств относятся плотность, твердость, хрупкость и прочность.

Плотность характеризует количественное содержание вещества в единице объема. Плотность промышленных стекол изменяется в пределах от 2200 до 7500 кг/м^3. Плотность стекла является функцией состава и структуры. Низкие значения плотности характерны для боратных, боросиликатных стекол, а также для кварцевого стекла. Плотность стекол повышается с увеличением содержания оксидов тяжелых элементов (PbO, Bi_2O_3, WO_3).

Твердость характеризует способность материала сопротивляться проникновению в него другого тела. От твердости стекла зависит его сопротивление различным видам механической обработки: шлифованию, резке, сверлению. Для определения твердости стекла часто используют величину микротвердости, определяемую путем вдавливания в стекло алмазной пирамидки.

Наиболее высокой твердостью обладает кварцевое стекло, а также высокоглиноземистые стекла с содержанием до 30% Al_2O_3 и бесщелочные боросиликатные стекла с содержанием до 12%

B_2O_3. С повышением содержания щелочных оксидов в составе стекла их твердость снижается. Наиболее мягкие – многосвинцовые силикатные стекла.

Хрупкость характеризует способность материала разрушаться без заметной пластической деформации. Стекло относится к типично хрупким материалам и практически не испытывает пластической деформации, разрушаясь сразу, как только достигнут предел упругой деформации. Мерой хрупкости стекла является его сопротивление удару – ударная вязкость, определяемая как работа ударного излома, отнесенная к площади поперечного сечения образца. Ударная вязкость стекол при обычных температурах лежит в пределах 1,5 – 2,5 кГ · см/см^2. Ударная вязкость повышается при увеличении в составе стекла таких оксидов, как MgO, B_2O_3, Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, а хрупкость соответственно понижается. Значительное влияние на хрупкость оказывают форма и размеры образца, а также однородность и качество стекла.

Прочность характеризует свойство материала сопротивляться разрушению при воздействии внешних нагрузок. Прочность стекла на изгиб изменяется в пределах 0,35–1 МПа, на сжатие – от 5 до 25 МПа. Для многих материалов, в том числе и для стекла, реальная прочность на 3–4 порядка ниже теоретической. Это расхождение объясняется наличием на поверхности твердых тел большого числа микродефектов, названных «трещинами Гриффитса», которые являются сильными концентраторами напряжений. Наличие дефектного поверхностного слоя и обусловливает низкую техническую прочность стекол. Поэтому известные способы упрочнения стекла основаны на блокировании и стабилизации дефектов на его поверхности. Это нанесение различных защитных покрытий и создание в поверхностном слое напряжений сжатия. В настоящее время существует два метода создания сжимающих напряжений: термический (закалка) и химический (ионный обмен).

Большинство изложенных выше свойств стекла подчиняется принципу аддитивности (слагаемости), т.е. отдельный оксид вносит в каждое свойство стекла свой вклад, который может быть оценен соответствующими численными коэффициентами. Если обозначить через P_1, P_2, P_3, ..., P_n содержание отдельных оксидов в %, а через C_1, C_2, C_3, ...C_n – соответствующие коэффициенты, то практически любое свойство стекла в целом (C) может быть выражено уравнением:

$$C = C_1 \cdot P_1/100 + C_2 \cdot P_2/100 + C_3 \cdot P_3/100 \ldots + C_n \cdot P_n/100.$$

Численные значения коэффициентов для каждого свойства стекла сугубо индивидуальны. Кроме того, такой метод расчета достаточно упрощен, и при расчете определенных свойств роль некоторых оксидов по мере повышения их концентрации может меняться на противоположную, что учитывается в поправках к соответствующим эмпирическим формулам. Тем не менее, таким упрощенным методом расчета из-за его удобства широко пользуются. С определенной степенью приближения он позволяет прогнозировать будущие свойства стекла и в соответствии с поставленной задачей проектировать его состав.

Таким образом, чтобы повысить теплоемкость стекла в его составе необходимо увеличивать концентрации таких оксидов, как Li_2O, B_2O_3, MgO, парциальные коэффициенты для которых составляют 0,5497, 0,2272 и 0,2439 соответственно. Такие стекла будут остывать быстро. И, напротив, для выработки изделий сложной формы способом прессования нужно применять стекла с невысокой теплоемкостью, содержащие оксиды тяжелых металлов – BaO, PbO, для которых соответствующие коэффициенты равны 0,0673 и 0,0512.

Для синтеза стекол с заданным ТКЛР надо варьировать в их составе соотношение оксидов щелочных металлов и оксидов кремния, алюминия, бора. Тугоплавкие оксиды SiO_2, Al_2O_3 B_2O_3 (при содержании в стекле менее 12–13 %) и MgO понижают ТКЛР (значения парциальных коэффициентов $\alpha \cdot 10^7$ составляют от –50 для оксида бора до +60 для оксида магния). Для оксидов щелочных металлов значения соответствующих коэффициентов изменяются от 270 (Li_2O) до 465 (K_2O), и введение таких оксидов будет значительно увеличивать термическое расширение.

Повышение электропроводности стекол достигается увеличением содержания щелочных ионов. Резко снижают ее оксиды Al_2O_3 B_2O_3 и ZrO_2. При замещении до 10–15 % кремнезема двухвалентными оксидами – MgO, CaO, BaO, ZnO, PbO – поверхностная проводимость уменьшается, а при большей замене возрастает.

Для повышения химической устойчивости стекла в его состав вводят оксиды бора, кремния, алюминия, титана, циркония. Для синтеза щелочестойких стекол используют добавки диоксида циркония, а также оксиды бериллия, цинка.

Твердость также в значительной степени зависит от состава стекла. Самые твердые стекла – кварцевое, высокоглиноземистое с содержанием 18–32 % Al_2O_3 и боросиликатные малощелочные с содержанием до 12 % B_2O_3. Самые мягкие стекла – это стекла, содержащие большое количество одновалентных оксидов или оксида свинца.

Величины показателей преломления и средней дисперсии рассчитывают по способу аддитивности с точностью до 0,01. Самые

высокие парциальные значения показателя преломления имеют оксиды свинца и бария (2,46 и 2,03 соответственно).

6.2. Сырьевые материалы и приготовление стекольных шихт

Накопленные к настоящему времени расчетные и эмпирические данные, а также современные представления о структурных факторах позволяют, с одной стороны, составить приближенную характеристику роли отдельных компонентов, оценить их вклад в то или иное свойство и с высокой степенью достоверности прогнозировать свойства стекол. С другой стороны, влияние соответствующих оксидов на свойства стекломассы и стекла определяет выбор соответствующих сырьевых компонентов для их внесения в стекольную шихту и соотношение компонентов.

Сырьевые материалы для производства стекла и ситаллов делят на две группы – главные и вспомогательные. Такое деление достаточно условно, так как многие вспомогательные сырьевые материалы при варке специальных стекол являются главными для этих составов.

С главными сырьевыми материалами в стекольную шихту вводят основные стеклообразующие оксиды (рис.6.5), образующие основу стекла и определяющие его свойства.

Оксид кремния – главная составная часть всех силикатных стекол. В обычных стеклах его концентрация превышает 70 %. Оксид кремния повышает вязкость стекломассы и способствует увеличению скорости машинного вытягивания, улучшает механические и химические свойства. С увеличением содержания SiO_2 возрастает тугоплавкость стекла и затрудняется гомогенизация, уменьшается показатель преломления, уменьшается ТКЛР и повышается термическая стойкость, уменьшается плотность, увеличивается склонность к кристаллизации.

В состав шихты SiO_2 вводят в основном с кварцевыми песками, редко с кварцитами, жильным кварцем. Главное требование – максимальное содержание SiO_2 (не ниже 95%) и минимальное содержание окрашивающих примесей (Fe_2O_3< 0,15 %).

Оксиды щелочных металлов играют роль плавней. В обычных стеклах их концентрация не превышает 14-15 %. Их влияние на свойства стекла проявляется в понижении температуры плавления и вязкости, уменьшении склонности к кристаллизации (кроме Li_2O), понижении электросопротивления, уменьшении микротвердости. Снижение вязкости в области температур формования

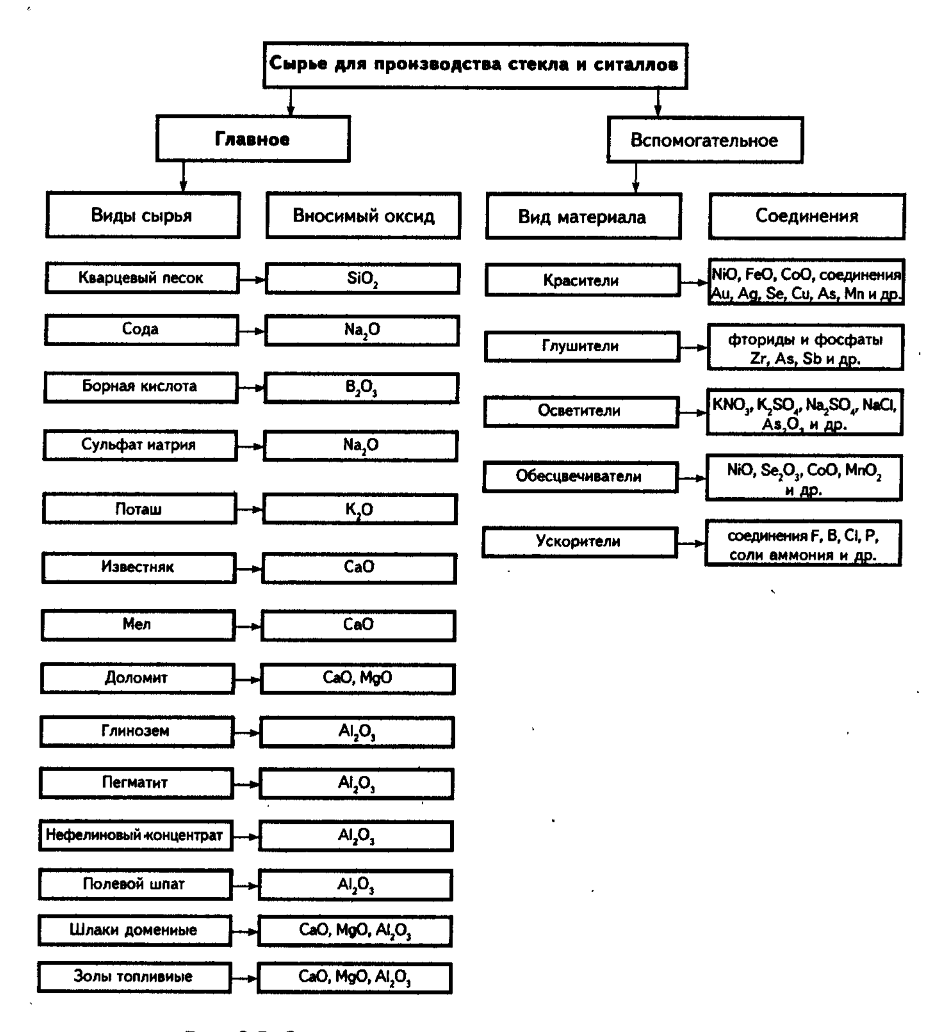


Рис. 6.5. Сырье для производства стекла и ситаллов

уменьшает скорость машинной выработки. Уменьшение поверхностного натяжения облегчает гомогенизацию стекломассы. Повышение ТКЛР затрудняет отжиг. Вводят оксид натрия в шихту в виде кальцинированной соды и сульфата натрия; оксид калия – при помощи поташа, содовопоташной смеси и селитры.

Оксид кальция вводят в состав обычных стекол в количестве 9–10%. CaO понижает температуру плавления и вязкость, повышает механические и химические свойства, усиливает склонность к кристаллизации, увеличивает показатель преломления, повышает плотность и тепловое расширение.

Вводят CaO в шихту в виде известняка и мела. Породы должны содержать не менее 53% CaO и не более 0,2 % оксидов железа.

Оксид магния в составы обычных стекол вводят в количестве до 5%. MgO понижает температуру плавления и склонность к кристаллизации, повышает поверхностное натяжение. Время провара и осветления увеличивается при содержании более 2% MgO. Кроме того, MgO повышает ТКЛР, но в меньшей степени, чем CaO. Вводят оксид магния в шихту в виде доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$.

Оксид алюминия применяют в производстве тарных, оконных, химико-лабораторных и других стекол. Его влияние на свойства проявляется в повышении температуры плавления, вязкости и температуры размягчения, повышении поверхностного натяжения, ухудшении проваривания стекломассы и ее гомогенизации, но он увеличивает химическую стойкость, механические свойства и теплопроводность, уменьшает тепловое расширение. Глинозем способствует стабилизации стеклообразного состояния, уменьшая склонность к кристаллизации.

Вводят оксид алюминия в виде полевых шпатов, пегматитов, каолина, полевошпатового и нефелинового концентратов.

Оксид бора применяют в производстве химически и термически стойких стекол (2—13 %). B_2O_3 понижает температуру плавления и вязкость, уменьшает тепловое расширение и повышает термостойкость, увеличивает химическую устойчивость, уменьшает поверхностное натяжение, одновременно возрастают механические свойства и падает склонность к кристаллизации. Борный ангидрид является уникальным компонентом стекол по своей флюсующей способности, свойству уменьшать склонность к кристаллизации, улучшать химические, электрические и термические характеристики.

Вводят в шихту борный ангидрид с помощью искусственных (борная кислота и бура) и природных соединений (ашарит, датолит).

Оксид бария вводят в состав баритовых кронов до 45 %, а в обычные стекла в концентрации 2—10 %. Он понижает температуру плавления и вязкость, увеличивает плотность и показатель преломления, ухудшает механические и химические свойства, повышает ТКЛР, но одновременно возрастает агрессивность расплава.

Оксид цинка применяют в производстве химико-лабораторных и оптических стекол. Концентрация ZnO в стеклах разных типов находится в пределах 2—12 %. Этот оксид повышает химическую стойкость, уменьшает ТКЛР, температуру плавления и вязкость, но вместе с тем увеличивает склонность к кристаллизации и агрессивность расплава.

Оксид свинца применяют в производстве оптических стекол (концентрация 2—65 %), хрусталя (17—34 %), легкоплавких глазурей и эмалей. Оксид свинца понижает температуру плавления и вязкость, повышает показатель преломления, понижает химическую стойкость и механические свойства, уменьшает склонность к кристаллизации, но также увеличивает агрессивность расплава.

Оксид циркония применяют в производстве химико-лабораторного стекла (3—13 %), щелочестойких (12—14 %) и других стекол. Он повышает температуру плавления и вязкость, химическую стойкость, плотность и механические свойства, показатель преломления, уменьшает ТКЛР.

К числу главных сырьевых материалов в стеклоделии относят и ***стекольный бой***, который добавляют в шихту (до 25—30 %) в обязательном порядке для облегчения процесса стекловарения. Стекольный бой по химическому составу должен соответствовать составу основного стекла.

Вспомогательные сырьевые материалы подразделяют на красители, глушители, осветлители, обесцвечиватели, окислители, восстановители, ускорители.

Красители представляют собой соединения различных металлов, с помощью которых стеклу можно придать любую окраску. В качестве красителей применяют соединения марганца, кобальта, никеля, хрома, железа, меди, а также оксиды редкоземельных элементов. Количество красителей зависит от их химического состава и желаемого тона и составляет от долей процента до 5—7%.

Глушители — вещества, при введении которых стекло приобретает способность рассеивать свет (становится глушеным). В качестве глушителей применяют в основном соединения фтора и фосфора.

Осветлители — материалы, способствующие освобождению стекломассы от видимых газовых включений. К осветлителям относятся: селитра, оксиды мышьяка и сурьмы, сульфат натрия, фтористые и аммонийные соли, хлорид натрия.

Ускорители повышают скорость стекловарения и соответственно повышают производительность стекловаренных печей. В качестве ускорителей применяют фтористые соединения, аммонийные соли, оксид бора, оксид бария.

Обесцвечиватели обеспечивают повышение прозрачности стекла, устранение желтоватого или зеленоватого оттенка за счет перевода соединений железа из трехвалентной в двухвалентную форму. В качестве обесцвечивателей используют оксиды никеля, кобальта, селена, марганца.

Общие требования, предъявляемые к сырьевым материалам, включают: постоянство химического состава; минимальное содер-

жание примесей, определенный гранулометрический состав и заданную влажность. В зависимости от вида и состояния исходных материалов их подвергают различным видам обработки (рис. 6.6).

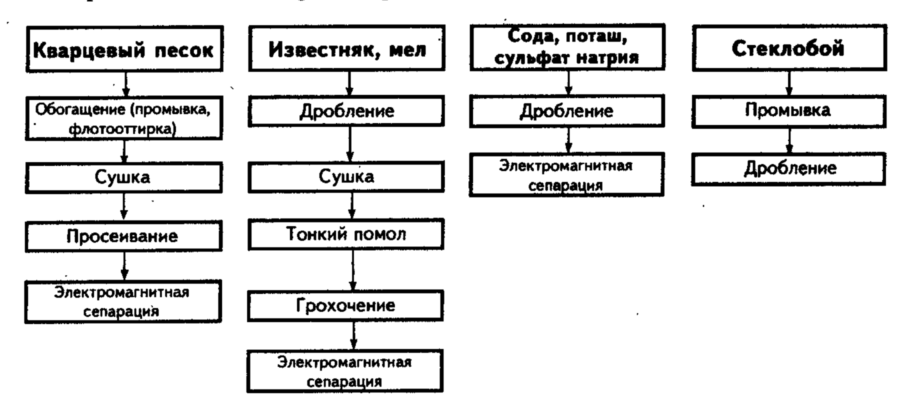


Рис. 6.6. Схема предварительной обработки сырьевых компонентов для производства стекла

Песок. Необогащенный песок проходит сложную обработку, основная цель которой удаление оксидов железа до установленных нормами пределов. Для обезжелезивания применяют разные методы обогащения.

Промывку используют для глинистых песков, к которым предъявляются не слишком высокие требования по чистоте. Осуществляют промывку в классифицирующих конусах, гидромеханических классификаторах, гидроциклонах, при этом содержание оксида железа в песке снижается на 25–30%.

Промывка с оттиркой происходит в мешалках в течение 8–9 мин, при этом за счет трения песчинок друг о друга происходит «оттирка» глинистых и железистых примесей с поверхности зерен кварца, что позволяет удалить до 80–90% оксида железа.

Флотооттирку используют, если к песку предъявляются повышенные требования к степени его чистоты (содержание Fe_2O_3 не более 0,03–0,05%). Флотация основана на различной смачиваемости водой поверхности тех или иных материалов. При засасывании в пульпу пузырьков воздуха несмачиваемые водой минералы всплывают. Введение в пульпу флотоагентов приводит к тому, что все компоненты песка, за исключением кварца, становятся несмачиваемыми, поэтому нежелательные примеси находятся в виде пены на поверхности и удаляются с нее. Очищенный песок при этом находится в донной части пульпы. Операцию проводят на флотационных машинах при активном перемешивании. Этот способ позволяет снизить содержание Fe_2O_3 до 0,02–0,04%.

Электромагнитная сепарация основана на различии магнитных свойств железистых примесей и кварца. Зерна песка с разными магнитными свойствами движутся по различным траекториям и собираются в разные приемники. Этот вид обогащения осуществляют в индукционно-роликовых магнитных сепараторах.

Химические методы обогащения применяют в производстве оптических стекол. При этом оксидная пленка с поверхности кварцевых песчинок удаляется за счет ее растворения в растворах кислот или солей слабых кислот, например при обработке раствором щавелевокислого натрия.

После обогащения песок подвергают сушке и просеиванию. Если влажность песка превышает 4,5%, то он легко комкуется, в результате не удается добиться достаточной однородности шихты и легкости ее проваривания. Сушку осуществляют в сушильных барабанах при температуре 700°С.

Известняк, доломит и другие кусковые твердые и плотные материалы готовят по следующей схеме: дробление в щековых дробилках, сушка в сушильном барабане, тонкий помол в шаровых или аэробильных мельницах (возможно совмещение сушки и помола), грохочение, электромагнитная сепарация

Сода, поташ, сульфат натрия доставляют на завод в измельченном виде, упакованными в мешки. При хранении эти материалы могут слеживаться, поэтому при необходимости их измельчают в аэробильных мельницах или дезинтеграторах и просеивают через сито.

В бункера хранения все компоненты шихты подают в тонкоизмельченном виде за исключением песка.

Важный компонент стекольной шихты – стеклобой предварительно тщательно промывают на ситах-трясучках, а затем дробят в щековых дробилках.

На стекольных заводах для подготовки шихты существуют специальные составные цеха с механизированными складами для раздельного хранения компонентов.

Приготовление шихты – одна из важнейших технологических операций. Шихта – это однородная смесь компонентов для стекловарения, которую готовят путем дозирования по заданному рецепту подготовленных сырьевых материалов и их тщательного перемешивания. Процесс приготовления шихты автоматизирован. От точности и тщательности подготовки исходных компонентов и их смешивания зависит качество сваренной стекломассы. Допустимые отклонения от заданного содержания компонентов в шихте устанавливают отдельно для каждого вида стекла, и обычно они не превышают ±0,5–1%. Дозирование производят порционными или роторными питателями. Смешивание производят

в смесителях периодического действия: тарельчатых, барабанных, а также конусных бетономешалках. Влажность шихты рекомендуется поддерживать на уровне 4–5%. Влага благоприятно влияет на однородность шихты и позволяет избежать расслаивания и пыления. Дополнительные возможности интенсификации процесса стекловарения дает агломерация стекольных шихт путем ее грануляции или прессования. В уплотненном материале возрастает теплопроводность, что сокращает время прогрева и компенсирует затраты на уплотнение.

Один из вариантов приготовления стекольной шихты представлен на рис. 6.7. Подготовленные сырьевые материалы хранятся в бункерах, установленных в один ряд. Под каждым бункером расположены автоматические весовые дозаторы, отвешивающие порцию компонента на движущийся ленточный транспортер. Весы поочередно отвешивают сырьевые материалы (за исключением сульфата натрия и угля), которые ссыпаются на транспортер, перемещающий сырье в смеситель, туда же подается вода для лучшей гомогенизации шихты. Сульфат и уголь дозируются на другой транспортер и перемешиваются в отдельном смесителе. Готовая сульфатно-угольная смесь поступает в общий смеситель, где ранее были смешаны остальные компоненты. Готовая шихта транспортером и элеватором подается в бункера. Через определенное время начинается новый цикл дозирования и смешения.

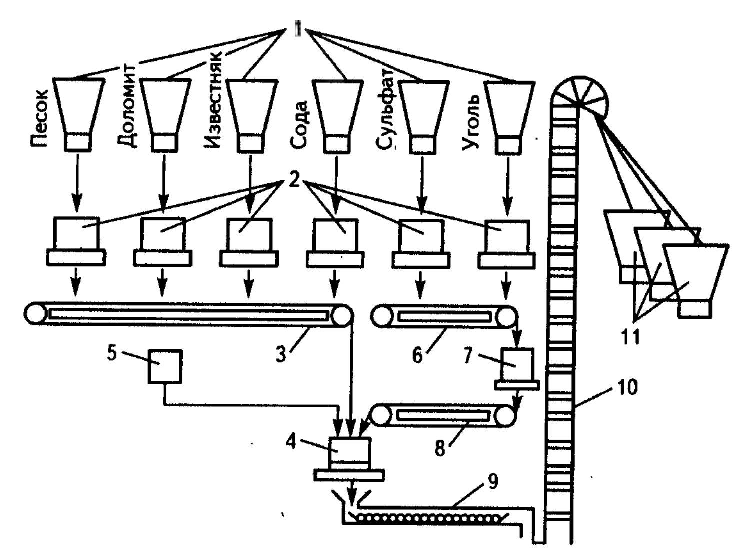


Рис. 6.7. Схема приготовления стекольной шихты: 1,2,11 – бункера; 3,6,8,9 – транспортеры; 6,7 – смесители; 5 – дозатор воды, 10 – элеватор

Качество стекольной шихты можно определить даже по внешнему виду, например, по однородности ее окраски, однако 2–3 раза в сутки обязательно проводят химический контроль состава, при котором проверяют его однородность и соответствие заданной рецептуре. Для этого из разных мест бункера отбирают щупом (d = 10–12 мм и l = 50 см) три пробы, которые подвергают полному химическому анализу на содержание основных компонентов – соды, известняка, песка, сульфата. При этом могут использоваться как классические весовые методы анализа, так и экспрессные – комплексно-метрический с применением высокочувствительных реактивов, катионнообменный, рентгенографический и пр. По однородности шихту можно разделить на четыре класса – у четвертого самые высокие показатели: максимальные отклонения по песку, соде и сульфату – не более 1%, по мелу, известняку, доломиту – не более 0,5%. При больших отклонениях по однородности шихта бракуется.

6.3. Варка стекла. Теоретические основы стекловарения

Стекловарение – это термический процесс, в результате которого смесь разнородных компонентов образует однородный расплав. Однако этому предшествуют сложные физико-химические превращения компонентов, происходящие на протяжении значительного температурного интервала. Именно поэтому к процессу получения стекла нельзя применить термин «плавление». Как уже отмечалось, у стекла нет точки плавления подобно многим веществам, а есть только «интервал размягчения».

Различают пять этапов стекловарения: силикатообразование, стеклообразование, осветление (дегазация), гомогенизация (усреднение), студка (охлаждение).

Силикатообразование. На этом этапе в начале нагревания в шихте протекают: испарение влаги, полиморфные превращения, термическое разложение компонентов. Затем еще при сравнительно низких температурах (<400°C) между компонентами шихты начинаются химические реакции, сопровождающиеся образованием в твердой фазе силикатов и других промежуточных соединений, появляется жидкая фаза за счет плавления эвтектических смесей и солей. Возникшие в шихте силикаты и непрореагировавшие компоненты вместе с жидкой фазой образуют к концу этапа плотную спекшуюся массу. Для стекол обычного состава первый этап завершается при 950–1150°C.

Схема процессов силикатообразования зависит от состава стекольной шихты и прежде всего от числа компонентов. В самом простом случае для трехкомпонентной шихты $CaO–Na_2O–SiO_2$ она может быть представлена в такой последовательности:

- Образование двойного карбоната $CaNa_2(CO_3)_2$ > 380°C;
- Образование силикатов

$CaNa_2(CO_3)_2 + 2SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + 2CO_2$ 600–830°C;
$Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$ 720–800°C;

- Образование и плавление эвтектик

$CaNa_2(CO_3)_2 \cdot Na_2CO_3$ 740–800°C;

- Плавление двойного карбоната

$CaNa_2(CO_3)_2 \cdot Na_2CO_3$ 813°C;

- Плавление карбоната натрия Na_2CO_3 855°C;
- Термическое разложение $Ca(CO)_3 \rightarrow CaO + CO_2$ 912°C;
- Образование силикатов $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$ 1010°C;
- Плавление силикатов 1000°C.

Несколько сложнее протекают реакции силикатообразования в сульфатной шихте, где одним из компонентов служит Na_2SO_4. Сульфат натрия взаимодействует с кремнекислотой по схеме

$$2Na_2SO_4 + 2SiO_2 \rightarrow 2Na_2SiO_3 + 2SO_2 + O_2.$$

Для ускорения этой реакции и протекания ее при более низких температурах желательно сульфат натрия предварительно разложить до Na_2O. Это достигается за счет введения в шихту добавки угля. Сгорая неполностью, уголь образует CO, а при взаимодействии с парами воды и водород. Эти газы взаимодействуют с сульфатом натрия, восстанавливая его до сульфита

$$Na_2SO_4 + CO \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2$$
$$Na_2SO_4 + H_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O.$$

Будучи нестойким соединением, сульфит натрия распадается

$$4Na_2SO_3 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S.$$

Последний сразу же взаимодействует с парами воды

$$Na_2S + H_2O \rightarrow Na_2O + H_2S.$$

При этой реакции особенно велика роль влаги, так как в присутствии паров воды при температурах более 500°C идет образование гидроксида натрия, который энергично взаимодействует с кварцем с образованием силикатов. Особенно строго должна контролироваться полнота разложения сульфата натрия. При неполном его восстановлении возможно всплывание части его на поверхность стекломассы, что вызывает появление пороков стекла и разъедание огнеупоров.

Силикатообразование не является лимитирующим процессом стекловарения. Оно идет при относительно невысоких температурах, без особых затруднений и не требует длительных выдержек. Однако и этот этап стекловарения может быть интенсифицирован при помощи повышения температуры, увеличения дисперсности шихты, добавки ускорителей, грануляции шихты.

Стеклообразование. После того как силикатообразование закончилось и спек расплавился, в расплаве остаются зерна кварца (песка),не вошедшего в химические реакции (примерно 30% общего его количества).Его растворение в расплаве силикатов происходит на данном этапе. Процесс стеклообразования значительно более медленный (в 8–9 раз) по сравнению с силикатообразованием. На его завершение расходуется около 60–70% общего времени стекловарения, так как зерна кварца в вязком расплаве растворяются очень медленно. По мере растворения вблизи их поверхности образуется пленка расплава, насыщенного кремнекислотой. Для возобновления растворения необходимо, чтобы свежий расплав-растворитель проник путем диффузии через пленку к поверхности кварцевого зерна, а продукты реакции, составляющие пленку, продиффундировали от зерна вглубь расплава.

Скорость стеклообразования зависит от свойств растворяющегося вещества – зерен кварца, свойств расплава и внешних условий (температура, давление). Она меняется обратно пропорционально радиусу зерен в степени 2–3. При этом угловатые зерна растворяются быстрее круглых. Растворение идет тем быстрее, чем ниже вязкость расплава и поверхностное натяжение. Последние, в свою очередь, снижаются с ростом температуры. Способствует стеклообразованию перемешивание расплава, при котором удаляется кремнеземистая пленка, и понижение давления над расплавом, так как при этом удаляются газы и перемешивается расплав.

Для обычных стекол этап стеклообразования завершается при 1200–1250°C. Однако полученная стекломасса еще не пригодна для выработки. Она содержит пузырьки газов различного размера и неоднородна по химическом составу.

Осветление. Стекольная шихта содержит в химически связанном виде в среднем около 18% газов. Большинство их при варке удаляется, но часть остается в стекломассе в растворенном (невидимом) и в свободном (видимом) состоянии. Задача стекловарения на этапе осветления состоит в том, чтобы свести к минимуму число пузырей в готовом стекле. Для обычных стекол этот этап завершается при 1500–1600°C.

Удаление пузырей идет двумя путями. Крупные пузыри поднимаются на поверхность и лопаются, а мелкие растворяются

в расплаве. Чем больше их размер, тем быстрее идет осветление. Наибольшее влияние на скорость подъема пузырьков оказывают вязкость, поверхностное натяжение и степень пересыщения газами. В первый период осветления должна поддерживаться возможно высокая температура, однако в конце осветления температуру желательно снизить, чтобы мелкие пузырьки задержались в расплаве и растворились.

Гомогенизация. Гомогенизация протекает одновременно с осветлением. Приемы ускорения осветления, как правило, ускоряют и гомогенизацию стекломассы. Неоднородность стекломассы может возникать в результате неудовлетворительного перемешивания компонентов или их расслоения при транспортировании к месту загрузки в стекловаренную печь. Однако и при отсутствии таких нарушений только что сваренная стекломасса представляет собой сотообразную ячеистую структуру (рис. 6.8), каждая ячейка которой отличается от другой по составу и свойствам. Это обусловлено особенностями процесса варки стекла. Реакции силикатообразования идут по поверхности кварцевых зерен и вокруг каждого из них возникает зона растворения, состоящая из пересыщенного расплава силикатов переменного состава. По завершении силикатообразования наступает очередь растворения в силикатном расплаве остатка непрореагировавшего кварцевого зерна. При этом снова образуются сферические зоны-ячейки, ограничивающие реакционную область исчезнувшего кварцевого зерна со своей границей раздела, созданной несколько отличным от соседних ячеек поверхностным натяжением. На важнейшем этапе гомогенизации происходит разрушение ячеистой структуры стекломассы и ее усреднение.

Гомогенизации способствуют выделяющиеся из стекломассы газовые пузыри, увеличение температуры и связанные с этим понижение вязкости, повышение скорости диффузии и массообмена, а также механическое перемешивание и бурление стекломассы с помощью сжатых газов. Все эти приемы, в конечном счете,

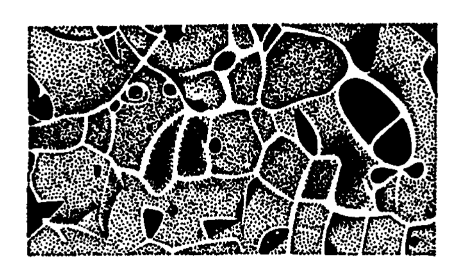


Рис. 6.8. Ячеистая структура стекломассы в процессе варки стекла

приводят к тому, что неоднородная, сотоподобная по структуре стекломасса превращается в более однородную.

Студка – завершающий этап стекловарения, в процессе которого температура стекломассы снижается на 300–400°С до температуры, необходимой для формования стеклоизделий.

Разделение процесса стекловарения на пять этапов достаточно условно. В промышленных условиях отдельные этапы накладываются друг на друга и разделить их даже во времени сложно и не всегда возможно. Но в то же время любой ограниченно малый объем шихты обязательно проходит все пять стадий стекловарения.

ВАРКА СТЕКЛА

Варку стекла проводят в печах разных конструкций с газовым или электрическим обогревом. По режиму работы различают печи периодического и непрерывного действия.

Периодические печи бывают горшковые и ванные. При варке стекла в печах периодического действия все стадии процесса стекловарения осуществляются последовательно одна за другой в объеме горшка или ванны, а варка и выработка стекломассы разделяются во времени: в разогретый горшок или ванну засыпают шихту и бой стекла, затем стекломассу проваривают, охлаждают и вырабатывают. Цикл варки включает: разогрев печи, засыпку боя, засыпку шихты, варку, бурление, осветление, студку и выработку. Затем цикл повторяется. Продолжительность цикла для сортового стекла составляет 24–32 ч, для технического – 24–48 ч. После провара стекломасса содержит значительное количество газовых включений. Ускорение осветления достигается искусственными приемами бурления стекломассы. Для бурления используют сжатый воздух или старинный прием – бурление посредством пропитанного водой куска дерева (чурки). Выделяющиеся при бурлении газы (воздух, пары воды) образуют в стекломассе крупные пузыри, которые по пути к поверхности стекломассы захватывают более мелкие пузыри из расплава.

Горшковые печи используют для производства стекол, требующих высокой однородности и светопрозрачности (оптических стекол) и специальных режимов варки (цветные и глушеные стекла), а также при малых объемах производства. Варят такие стекла в специальных огнеупорных сосудах – горшках, помещенных в печь. В одной печи устанавливают несколько горшков, поэтому можно варить сразу стекла нескольких составов (например, отличающиеся по цвету или компоненты для многослойных стекол). Однако горшковые печи работают периодически и для них характерен большой расход теплоты. Их КПД не превышает 8%. Кро-

ме того в них происходит высокий износ горшков, так как велика поверхность контакта стекломассы и огнеупора.

Ванные печи периодического действия используют для варки тугоплавких стекол, требующих высоких температур и большой длительности варки. Основными недостатками таких печей являются периодичность действия и высокие затраты теплоты на разогрев.

В непрерывно действующих ванных печах (рис. 6.9) сырьевая шихта загружается в один конец ванны, а с другого конца идет

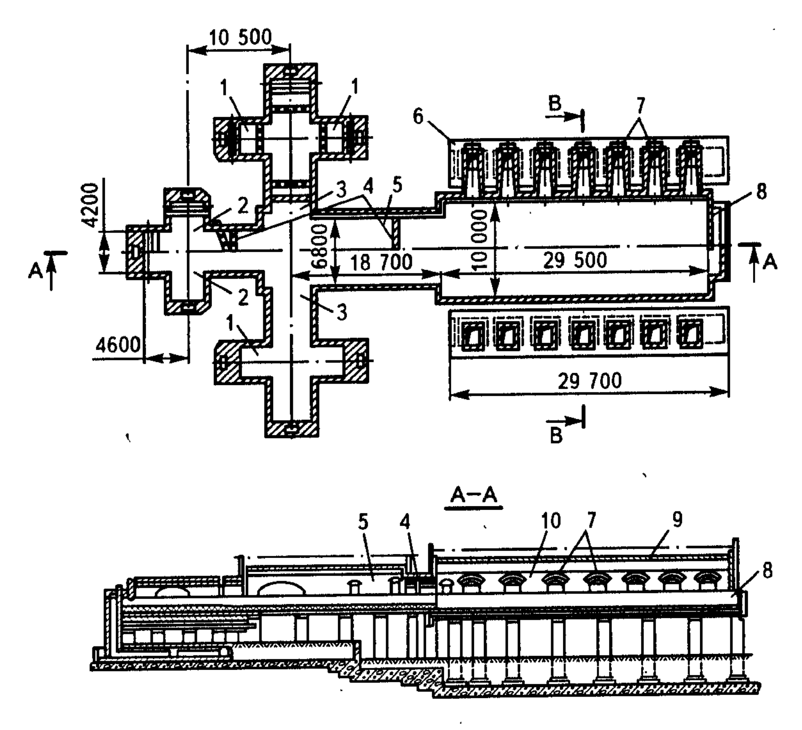


Рис. 6.9. Ванная печь непрерывного действия: 1,2,3 – выработочные каналы; 4 – разделительные устройства; 5 – студочная часть печи; 6 – регенераторы; 7 – горелки; 8 – загрузочный карман; 9 – варочная часть печи; 10 – свод печи

непрерывная выработка стекломассы. Все стадии варки совершаются одновременно, но на разных участках печи.

Конструктивно ванную печь делят на отапливаемую (зоны варки и осветления) и неотапливаемую (зоны студки и выработки) части. В отапливаемой части происходит провар шихты, осветление, гомогенизация и начальное охлаждение стекломассы. В неотапливаемой части охлаждение стекломассы завершается и к ней примыкают устройства для ее выработки.

Конструкции и размеры современных ванных печей непрерывного действия разнообразны и определяются составом и свойствами вырабатываемой стекломассы, способом формования изделий, масштабом производства.

По производительности ванные печи делят на малые (2–15 т/сут.), средние (до 100 т/сут.) и крупные (100–450 т/сут.). Малые имеют площадь отапливаемой части 10–50 м^2, их применяют для производства штучных стеклоизделий, в средних площадь отапливаемой части составляет 50–150 м^2. Их применяют для механизированного производства крупных стеклоизделий, стеклянной тары, крупные печи с площадью отапливаемой части от 90 до 300 м^2 предназначены для производства листового стекла.

Загрузку шихты и боя в печь осуществляют механическими загрузчиками на поверхность расплавленной стекломассы через загрузочный карман. Шихта и бой образуют на поверхности стекломассы слегка погруженный в нее слой толщиной около 150–200 мм. Шихта нагревается снизу расплавом стекла и сверху за счет излучения пламени. Поверхность шихты спекается, затем на ней образуется тонкий слой вспененного расплава, который стекает, обнажая, свежую поверхность шихты. Процесс спекания, плавления и удаления расплава с поверхности шихты идет до тех пор, пока последний слой шихты не превратится в расплав, покрытый варочной пеной. Провариваясь, слой шихты распадается на изолированные участки, окруженные пеной, которые затем полностью растворяются, и остается одна пена.

Часть ванной печи, покрытая слоем шихты, образует границу шихты; примыкающая к ней часть, покрытая пеной – границу пены. Эти две части вместе называют зоной варки, которая расположена между засыпочным концом ванной печи и квельпунктом (максимум на кривой изменения температур по длине печи). Следующая за квельпунктом часть печи называется зоной осветления; для этой зоны характерно выделение пузырьков газа, вследствие чего поверхность стекломассы бывает покрыта скоплением пузырьков и кажется «рябой». К зоне осветления примыкает зона студки с зеркальной поверхностью, так как выделение газов заканчивается. Студка продолжается и в зоне выработки, где стекломасса остывает, приобретая вязкость, необходимую для выработки.

Стабильность работы печи обеспечивается устойчивостью длины каждой из зон. Изменение границ зоны варки вызывает нарушение режима обогрева глубинных слоев, что может привести

к вовлечению в выработочный поток дефектной по термической и химической однородности стекломассы. Устойчивость протяженности зон по длине печи достигается за счет четкого поддержания температурного максимума по стекломассе на границе зоны варки и зоны осветления; постоянства состава шихты и соотношения шихты; стабилизации удельных съемов стекломассы; теплового и газового режимов.

Стекломасса в ванной печи находится в непрерывном движении, главной причиной которого является разность уровней, которая возникает при отборе стекломассы на выработочном конце печи. Кроме того, вся стекломасса вовлекается в конвекционное движение из-за разности температур расплава по зонам бассейна печи. Особую роль в организации конвекционных потоков играет квельпункт, создавая тепловой барьер на пути рабочего и тепловых потоков стекломассы. От этой границы наиболее горячая стекломасса стекает к обоим концам печи, охлаждается, опускаясь вниз, и, создавая круговые потоки, движется в придонной области обратно. Температурный градиент возникает также и в поперечном направлении, так как всегда существует разница температур у стен бассейна и в продольной осевой части печи. Поэтому кроме продольных тепловых потоков имеются и поперечные круговые потоки. Продольные имеют два цикла: сыпочный и выработочный. Сыпочный цикл образуется потоком охлаждающейся стекломассы у засыпочного конца печи, которая опускается вниз, течет в придонной области до линии квельпункта, где поднимается вверх и возвращается обратно к концу загрузки шихты. Выработочный цикл образуется рабочим потоком стекломассы, которая частично используется на формование, а часть, охлаждаясь, опускается в придонные слои и возвращается обратно, замыкая круг в области квельпункта. Мощность потоков зависит от разности температур на отдельных участках ванной печи, от количества вырабатываемой стекломассы, глубины бассейна и других причин. Скорости потоков зависят от конструкции печи и от места их циркуляции и составляют для выработочного цикла 8–15 м/ч, для сыпочного цикла 5–7 м/ч и для поперечного у стен порядка 1 м/ч.

Правильно организованные потоки стекломассы способствуют более полному протеканию всех стадий стекловарения. Сыпочные улучшают условия для провара, осветления и гомогенизации стекломассы; выработочные способствуют поступлению на выработку температурно-однородной стекломассы. Вместе с тем, потоки могут и отрицательно влиять на качество стекломассы при изменении их направления и скорости. Главное условие нормальной

работы ванной печи – строгое соблюдение постоянства теплового режима, когда потоки стекломассы сохраняют стабильность, а их интенсивность и трассы остаются неизменными.

По источнику тепловой энергии различают пламенные, электрические и пламенно-электрические стекловаренные печи.

В пламенных печах обогрев осуществляют путем сжигания природного газа в пламенном пространстве печи. Максимальная температура газового пространства достигает 1650°С. Удельный расход теплоты составляет 10–14 МДж/кг стекломассы. Удельный съем стекломассы с площади варочного бассейна в зависимости от вида стекла достигается 900–3000 кг / ($м^2$·сут). Тепловой КПД пламенных печей стекловаренных печей очень низок, так как топливо в них расходуется в основном (до 80–85%) не на варку, а на нагрев кладки печи и компенсацию потерь теплоты с дымовыми газами, уходящими через ограждающие конструкции.

Стремление избежать чрезмерного износа огнеупоров и повысить КПД печей привело к мысли, что целесообразнее нагревать стекломассу не сверху, а изнутри, пропуская через нее электрический ток. Так появились электрические стекловаренные печи – печи сопротивления, где нагревателем служит сама стекломасса. Электроды размещают в стенах на дне печи. Бассейн загружают боем стекла, расплавляют с помощью газового обогрева, а затем подают шихту. При этом КПД таких печей возрастает в 3 раза по сравнению с пламенными и составляет до 40–60%. Их преимущества также в отсутствии потерь теплоты с уходящими газами и через ограждения рабочей камеры; создании оптимального теплового режима для процесса стекловарения; уменьшении потерь из шихты и стекломассы летучих соединений; создании необходимой газовой среды над зеркалом стекломассы. Температура стекломассы достигает высоких значений (до 1600°С) по сравнению с пламенными печами (1450–1480 °С). Производительность наиболее распространенных электрических печей находится в пределах 0,4–4,0 т/сут. Крупные современные печи имеют производительность 150–200 т/сут. Максимальные удельные съемы выше, чем в пламенных печах и составляют от 6000 до 10000 кг/ /($м^2$ · сут.). К недостаткам электрических печей следует отнести высокую стоимость электроэнергии и электродов.

Существуют также и комбинированные газоэлектрические печи, в которых электроды устанавливают только в самых горячих зонах осветления и гомогенизации, при этом можно повысить температуру варки без существенного вреда для огнеупорной кладки печи. Дополнительный электропрогрев позволяет повысить КПД пламенных печей до 40–50%, увеличить длительность кам-

пании печи; стабилизировать тепловой режим, улучшить качество стекломассы, довести удельные съемы до 3000—4000 кг/(м^2 · сут.) и повысить производительность печи на 10—60 %.

Существующие способы интенсификации процесса стекловарения можно разделить на две группы: физико-химические и теплотехнические. К физико-химическим относятся:тонкое измельчение компонентов, гранулирование шихты, применение ускорителей варки и осветлителей, механическое перемешивание и бурление стекломассы. К теплотехническим относятся: повышение температуры в зоне варки и применение дополнительного электроподогрева.

ПОРОКИ СТЕКЛА

Реальное стекло всегда содержит то или иное количество инородных включений – пороков стекла, которые ухудшают качество изделий и увеличивают количество брака. Для каждого типа стекла существуют свои требования по количеству и характеру пороков. Наиболее высокие требования предъявляют к оптическому и техническому стеклу, наименьшие – к стеклу для производства стеклотары. Различают три вида пороков: газовые, стекловидные и кристаллические.

Газовые включения различают по размеру, форме и цвету. Их размер колеблется от долей миллиметра до нескольких миллиметров. Пузыри меньше 0,8 мм в стеклотехнике обычно называют мошкой. Причины газовых включений различны: неполное удаление газообразных продуктов разложения шихты; вторичное разложение растворенных остатков карбонатов и сульфатов; попадание воздуха в стекломассу; попадание в стекломассу металлического железа.

К стекловидным включениям относятся свили и шлиры. Они отличаются от основной массы стекла по химическому составу и физическим свойствам (показатель преломления, вязкость, поверхностное натяжение, плотность, иногда цвет). Свили – это тонкие или грубые нити инородного стекла в основной стекломассе, иногда образующие клубки. Шлиры – округленные стекловидные включения в стекломассе, возникающие вследствие падения капель со свода печи. Причины образования свилей довольно разнообразны: нарушение химического и гранулометрического состава шихты, плохое смешивание шихты, использование боя другого состава, недостаточная гомогенизация стекломассы и др.

Кристаллические включения – самый опасный порок стекломассы, так как они вызывают местные напряжения, которые мешают нормальному отжигу изделий, понижают их механическую прочность, термостойкость, а также являются причиной само-

разрушения изделий. Ухудшается оптическая неоднородность изделий, портится их внешний вид. Они образуются в результате кристаллизации стекломассы. Кроме того, появление в стекле твердых включений возможно в результате попадания частиц огнеупора или инородных тел, непровара компонентов шихты и ряда других причин.

6.4. Теоретические основы формования и дополнительной тепловой обработки стеклоизделий

Специфика формования стеклоизделий состоит в том, что их изготовляют из гомогенного расплава стекломассы с очень широким диапазоном вязкости, что обеспечивает высокую формообразующую способность стекла и разнообразие возможных способов придания изделиям требуемой формы. Кроме того, обратимость температурной зависимости вязкости стекла, позволяет осуществлять сложные (ступенчатые) процессы формования изделий, основанные на повторном разогреве, размягчении и дополнительном формовании (сваривание, молирование и пр.).

В процессе формования можно выделить две характерные стадии: первая – ***формообразование*** – осуществляется в интервале вязкости 10^2–$4{\cdot}10^7$ Па·с. На данной стадии стекломасса приобретает конфигурацию формуемого изделия. Скорость и продолжительность процесса обусловлены такими свойствами стекла как вязкость, поверхностное натяжение и их температурной зависимостью. Вторая стадия – ***фиксация формы***, необходимая для закрепления конфигурации изделия, соответствует изменению вязкости в пределах 10^8–10^{12} Па·с. Скорость и продолжительность этой стадии определяется теплофизическими свойствами стекла и условиями его охлаждения.

Процессы формования стекла подразделяются на непрерывные и циклические. Наиболее производительны непрерывные процессы. Они осуществляются путем непрерывного вытягивания, прокатки или направленного течения стекломассы с целью получения плоских или цилиндрических изделий с бесконечно простирающейся сплошностью и линейной размерностью в направлении формования (лента стекла, трубы, волокно). Для такого процесса первая и вторая стадии формования идут одновременно и разделены в пространстве (по длине изделия), что позволяет интенсифицировать процесс формования.

Циклические процессы формования, обычно менее производительные, сводятся к последовательному чередованию циклов раздельного изготовления штучных изделий путем прессования, выдувания или прессовыдувания из обособленных порций стекломассы (в индивидуальных формах) каждого изделия в отдельности. В таких процессах первая и вторая стадия разделены во времени, и длительность цикла формования определяется продолжительностью фиксации формы изделия.

С точки зрения выбора способа формования стекло – универсальный материал. Его можно отливать в форму, подобно расплаву чугуна, штамповать, как латунь, прокатывать, как сталь, прессовать, как керамические изделия или пластмассу, выдувать, как мыльный пузырь.

Выбор способа формования определяется как видом изделий, так и свойствами стекла. Скорость твердения стекла при формовании определяют: во-первых, температурный ход кривой вязкости, который обусловлен химической природой стекла, во-вторых, скорость охлаждения стекла, складывающаяся под влиянием его теплообмена с окружающей средой, и, в-третьих, степень равномерности охлаждения и твердения стекла в массе (по толщине).

Решающее значение при выборе определенного способа формования имеет способность стекла повышать вязкость по мере снижения температуры. По этому признаку различают стекла «длинные» и «короткие» (рис. 6.2). Определяющим при этом является широта температурного интервала, в котором вязкость меняется от 10^2 до 10^8 Па·с. Длинные стекла с температурным интервалом формования 300–400°С и малым значением температурного градиента вязкости – $\Delta\eta/\Delta t$ можно формовать вытягиванием, выдуванием. Короткие стекла с узким температурным интервалом формования 50-150°С и, соответственно, высоким градиентом вязкости обычно формуют литьем, прессованием или прокатом.

Регулировать степень пластичности стекла, наиболее отвечающую выбранному способу формования, можно, создавая оптимальную степень охлаждения стекломассы. В начале охлаждения в области относительно высоких температур (примерно до 1100°С) вязкость нарастает очень медленно, затем наступает крутой перегиб кривой и, наконец, в интервале температур от 1000 до 900°С вязкость нарастает скачкообразно на несколько порядков.

На текучесть и способность к деформированию стекломассы влияет также величина поверхностного натяжения σ. Достигая высоких значений (0,200–0,350 Н/м), поверхностное натяжение стекломассы препятствует ее растяжению, вместе с тем сообщает

ей способность принимать форму, имеющую при данном объеме наименьшую поверхность, то есть сферическую. В связи с этим поверхностное натяжение благоприятно влияет на процесс выдувания, обеспечивая шарообразную поверхность заготовки, на процесс вытягивания трубок и стекловолокна, способствуя образованию цилиндрической поверхности и постоянству их диаметра. Под действием сил поверхностного натяжения в процессах огневой полировки изделий из стекла происходит выравнивание их размягченной поверхности и сглаживание шероховатостей, а также закругление (отточка) острых краев.

Противодействующее формообразованию отрицательное влияние поверхностного натяжения проявляется в сглаживании (оплывании) острых углов и ребер при прессовании изделий, что препятствует образованию отчетливых отпечатков формы. При вытягивании ленты стекла с поверхности стекломассы поверхностное натяжение стремится сузить ленту.

Таким образом, выбор способа формования определяется, с одной стороны, реологическими свойствами стекломассы и динамикой их изменения во времени и по температуре, с другой, – видом изделий.

Наиболее распространенные способы формования – вытягивание, прокат, отливка, прессование, выдувание. Вытягивают из расплава листовое стекло, стеклянные трубы, стекловолокно. Прокатывают – листовое, профильное, армированное стекло, ковврово-мозаичную плитку. Выдувают – колбы электроламп различного назначения, сортовую, хозяйственную, лабораторную посуду; отливают – листовое стекло с огненно-полированной поверхностью («плавающая лента»), заготовки оптического стекла.

Более подробно вопросы формования различных видов стеклоизделий рассмотрены в последующих разделах.

Проходя разные этапы получения материал или изделие обладают своеобразной «наследственностью», «памятью», как механической, определяемой способом измельчения сырьевой шихты, так и тепловой, определяемой способом и режимом термообработки. Значимость «тепловой памяти» особенно велика для стеклоизделий, формуемых из расплава, что даже обусловило необходимость введения в технологическую схему дополнительных операций тепловой обработки.

При быстром охлаждении горячего стеклоизделия наружные слои остывают быстрее внутренних, что вызывает появление в стекле механических напряжений: во внешних слоях – сжатия, во внутренних – растяжения. Когда охлаждение закончится и температура всех слоев выровняется, эти напряжения либо исчезнут

(временные), либо останутся (постоянные). Временные напряжения возникают при нагревании или охлаждении стекла вследствие неравномерности температурного поля в объеме изделия и исчезают при выравнивании температуры. Такие напряжения, не вызывающие остаточных деформаций, называют также термоупругими. Напряжения, остающиеся в стекле после выравнивания температуры, называют постоянными или остаточными. Временные напряжения возникают, как правило, при нагревании или охлаждении стекла в области температур ниже T_g, т.е. когда стекло находится в твердом состоянии, а постоянные – при его охлаждении от температур выше T_g. Чем выше скорость охлаждения и чем массивнее изделие, тем больше перепад температур между поверхностью и внутренними слоями и тем больше остаточные напряжения. Такие напряжения, неравномерно распределенные в изделии, отрицательно сказываются на его механической прочности и могут вызвать разрушение изделий.

Для их снятия необходима дополнительная тепловая обработка – ***отжиг стекла***, в процессе которого происходит не только ослабление и снятие напряжений, но и изменение структуры и свойств стекла, обусловленное стабилизацией структуры и переходом ее в равновесное состояние. Процесс отжига включает: нагрев (или охлаждение) изделия до температуры отжига; выдержку при этой температуре; охлаждение по заданному режиму до низшей температуры отжига, предохраняющее стекло от возникновения остаточных напряжений, превышающих допустимые, и быстрое охлаждение до комнатной температуры. Температурный интервал отжига ограничен верхней температурой отжига $T_{в.о.}$ и нижней $T_{н.о.}$. Верхней температурой отжига называют температуру, соответствующую вязкости 10^{12} Па·с, при которой в течение 3 мин снимается 95 % остаточных напряжений. Нижняя температура отжига – температура, соответствующая вязкости $10^{13,5}$ Па·с, при которой за 3 мин снимается 5 % напряжений. В зависимости от состава стекла интервал отжига составляет 50–150°С. Режим отжига определяется свойствами стекла, формой и размерами изделий, технологией их изготовления и конструктивными особенностями печи отжига.

Отжиг стеклоизделий осуществляют в печах периодического и непрерывного действия пламенных и электрических, прямого нагрева и муфельных. Наиболее перспективны муфельные печи. В печах периодического действия отжигают изделия сложной конфигурации или с большой толщиной стенок. Отжиг мелкоразмерных изделий производят в основном в муфельных туннельных конвейерных печах. Отжиг ленты стекла осуществляется непосредственно в шахте машины ВВС.

Возможен и другой вариант решения проблемы неравномерности распределения напряжений в остывающем стеклоизделии путем направленного управления распределения напряжений. Этот вариант называют закалкой стекла. ***Закалка*** – процесс создания в стекле значительных постоянных внутренних напряжений путем быстрого охлаждения стекла от температуры, превышающей температуру стеклования на 80–100 °С. Резкое охлаждение размягченного стекла вызывает уплотнение поверхностных слоев, в то время как внутренние остаются в размягченном состоянии. При дальнейшем охлаждении поверхностные отвердевшие слои препятствуют сокращению внутренних, которые остаются растянутыми и стремятся сжать слои поверхностные. Образующиеся при такой обработке напряжения сжатия в поверхностном слое стекла существенно (в 4–6 раз) повышают его механическую прочность. Наиболее распространенной средой при производстве закаленных стекол является воздух. Закалочные установки состоят из электропечи сопротивления и обдувочного воздухоструйного устройства.

Закаленные стекла имеют повышенную механическую прочность, термостойкость и безопасный характер разрушения. Они разрушаются на мелкие осколки с округлыми нережущими краями.

6.5. Производство строительного стекла

6.5.1. ПРОИЗВОДСТВО ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

К листовым видам стекол относят стекла, вырабатываемые в виде плоских листов, толщина которых по отношению к длине и ширине сравнительно невелика.

По способу производства различают листовое стекло: ***тянутое***, получаемое вертикальным вытягиванием ленты стекла из стекломассы; ***прокатное***, вырабатывемое прокатом стекломассы в ленту прокатными валками и ***полированное***, изготовляемое методом термической полировки.

По способу применения листовое стекло делится на оконное, полированное, техническое, безопасное (в том числе закаленное, многослойное и армированное).

Оконное стекло производят в виде листов длиной от 950 до 1575 мм, шириной от 500 до 925 мм и толщиной от 2 до 6 мм. Оно служит для остекления оконных и дверных переплетов, а также является исходным материалом для стеклопакетов. Полированное стекло производят в виде листов длиной от 500 до 925 мм и тол-

щиной 2–6 мм. Его применяют для остекления зданий повышенной классности, изготовления зеркал, в мебельной промышленности. Техническое (безопасное) листовое стекло применяют в основном в транспортном машиностроении для остекления автомобилей, самолетов, железнодорожных вагонов, судов.

Химический состав наиболее распространенного листового оконного стекла колеблется в пределах (%-масс.): SiO_2 – 71,7–72,4; R_2O_3 – 2–2,4 (Fe_2O_3 не более 0,2); CaO – 6,7–7,1; MgO – 3,9–4,3, ($CaO + MgO$ не более 10,7), R_2O – 14,5–14,9.

Принципиальная технологическая схема производства листового стекла не имеет существенных отличий от других видов и включает следующие технологические операции : предварительную подготовку компонентов шихты, приготовление шихты, варку стекломассы, формование ленты стекла, отжиг ленты, дополнительную обработку (механическую, химическую и т.д.).

Особенностью варки листовых стекол является то, что она осуществляется в мощных стекловаренных печах производительностью 300–350 т / сут, а в отдельных случаях – 500–600 т / сут. Используют регенеративные ванные печи непрерывного действия с поперечным направлением пламени. Общая площадь таких печей достигает 700 м^2, а площадь варочной части – 300 м^2 при вместимости бассейна до 2500 т стекломассы. Обычно такие печи снабжены 6–8 парами горелок.

Наиболее существены отличия, связанные со способом формования ленты стекла.

ТЯНУТОЕ СТЕКЛО

Вытягивание – специфический способ формования, применимый только для стекла, и наиболее распространенный, так как с его помощью производят основную массу листового стекла.

Если в жидкую стекломассу погрузить одним концом плоский металлический лист (приманку), то стекломасса при вязкости $10^{11,2}$ Па·с к нему прилипнет. Если затем этот лист поднимать вверх, то масса будет вытягиваться вслед за ним с поверхности в виде плоской ленты определенной толщины. Однако под влиянием сил поверхностного натяжения лента будет стремиться сузиться по ширине и толщине. Для противодействия силам поверхностного натяжения и предотвращения сужения необходимо натянуть края ленты так, чтобы они удерживались в нужном положении.

При производстве тянутого стекла используют два способа формования: вертикальное вытягивание стекла через лодочку (ВВС) и вертикальное вытягивание стекла со свободной поверхности стекломассы (БВВС).

При вертикальном вытягивании стекла через лодочку принцип формования заключается в том, что в стекломассу, имеющую вязкость порядка $10^{3,3}$–$10^{3,7}$ Па·с, погружают шамотную лодочку (в виде прямоугольного параллелепипеда со сквозным продольным вырезом, переходящем в верхней части в узкую щель, рис. 6.10 б).

Верхняя кромка щели, называемая губами лодочки, находится ниже уровня стекломассы в бассейне. При этом под влиянием гидростатического давления стекломасса выдавливается через щель. Силы поверхностного натяжения и повышенная вязкость стекла у щели препятствует растеканию стекломассы, образуя «луковицу». Если теперь опустить в «луковицу» железную «приманку» и оттягивать вверх поступающую из щели лодочки стекломассу, то сама лодочка будет препятствовать сужению ленты.

Кроме того, чтобы лента стекла не сужалась по ширине (за счет сил поверхностного натяжения), ее края захватывают специальными приспособлениями – металлическими бортодержателями, а полотно ленты охлаждают с помощью холодильников. Проходя между холодильниками от лодочки до первой пары валков машины ВВС (рис. 6.10 а), стекломасса охлаждается настолько, что становится твердой, и валки не оставляют на ней отпечатков (I зона). На этом участке допустима высокая скорость охлаждения – 250–300 °С /мин. Далее стекло поступает в шахту высотой около 5 м,

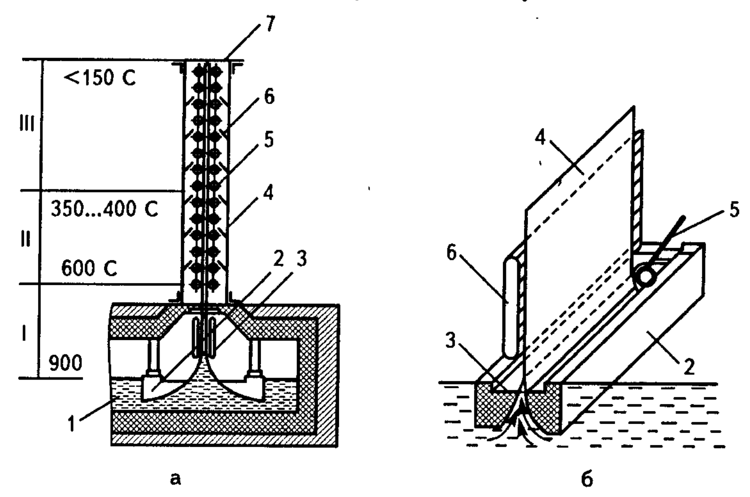


Рис. 6.10. Установка вертикального вытягивания стекла:
а) 1 – стекломасса; 2 – лодочка; 3 – холодильники; 4 – шахта; 5 – валки; 6 – скаты для удаления боя; 7 – отломочная площадка;
б) схема устройства лодочки: 1 – стекломасса; 2 – лодочка; 3 – губы щели лодочки; 4 – лента стекла; 5 – бортодержатель; 6 – холодильник

которую проходит за 4 мин. В нижней части шахты (II зона) в интервале температур 500–400 °С происходит отжиг ленты. В верхней части шахты (III зона) скорость охлаждения снова повышается и стекло выходит из шахты машины с температурой не более 140 °С. На определенной высоте подмашинной камеры лента окончательно отвердевает и перестает растягиваться, что обеспечивает непрерывность ее движения вверх, а, следовательно, и непрерывность процесса формования. С увеличением скорости вращения валков лента растягивается сильнее, что позволяет сравнительно легко получать заданную толщину ленты и изменять ее. По выходе ленты стекла из машины ее разрезают на листы, которые поступают на раскрой, сортировку и упаковку.

Машина ВВС предназначена для вытягивания ленты стекла и ее транспортирования. Она представляет собой вертикальную чугунную шахту, снабженную расположенными по высоте 13–22 парами валков. Скорость вытягивания ленты стекла зависит от ее толщины и составляет 25–120 м/ч.

Стекломасса поступает в машину ВВС по выработочным каналам, предназначеным для подачи стекломассы с одинаковой температурой из студочной части печи в подмашинную камеру для формования. Число выработочных каналов соответствует числу машин ВВС (от 3 до 12). Подмашинные камеры предназначены для подготовки стекломассы для формования и создания теплофизических условий для процесса вытягивания.

Достоинства лодочного способа вертикального вытягивания стекла состоят в простоте выработочных устройств, относительно малых удельных капитальных затратах на строительство установок, простоте обслуживания машин. К недостаткам этого метода следует отнести: невысокую скорость вытягивания, возможность появления такого дефекта стекла, как полосность, нередки обрывы ленты стекла.

При безлодочном вертикальном вытягивании лента стекла формуется со свободной поверхности стекломассы (рис. 6.11). Необходимые для формования ленты вязкости получают путем оконтуривания определенного участка зеркала стекломассы подвесными шамотными элементами (*L*-образными блоками). В стекломассу на глубину 70–120 мм погружают огнеупорный поплавок, который способствует созданию направленного потока стекломассы, ее охлаждению до определенной вязкости и стабилизации процесса формования ленты. Меняя глубину погружения поплавка, регулируют температуру и вязкость стекломассы. Для удерживания бортов ленты на уровне поверхности стекломассы применяют специальные бортоформующие ролики принудительного

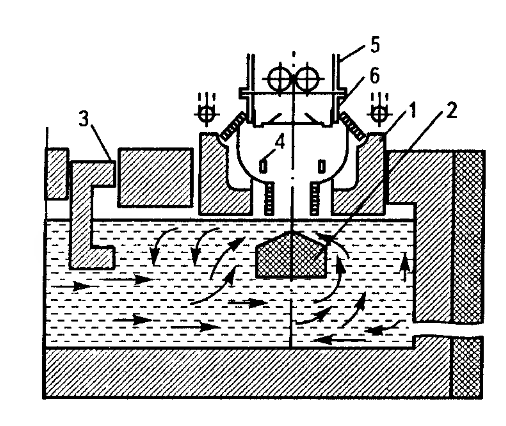


Рис. 6.11. Схема подмашинной камеры для безлодочного вытягивания стекла: 1 – шамотный блок; 2 – шамотное тело (поплавок); 3 – противосвильный мост; 4 – холодильник; 5 – машина ВВС; 6 – коробка для улавливания боя стекла

вращения. Далее лента вытягивается способом, аналогичным лодочному методу.

Удельный расход условного топлива при лодочном и безлодочном способах вытягивания примерно одинаков, но при безлодочном вытягивании средняя скорость ленты выше, чем при лодочном способе. Особенно это заметно при выработке ленты с большей толщиной. В 3–4 раза повышается также длительность работы формующей машины между обрывами ленты. Кроме того, безлодочный способ позволяет устранить такой дефект стеклолиста как полосность.

К основным недостаткам способа следует отнести: высокую чувствительность процесса формования к колебаниям теплового режима, сложность обслуживания машин. Удельные капитальные затраты на сооружение систем БВВС и зданий для них больше, чем при лодочном способе (развитая площадь ванных печей и выработочных бассейнов, значительно большая высота шахты). Кроме того, из-за большой ширины отрезаемых бортов (в среднем по 10 см с каждой стороны) резко снижается коэффициент использования стекломассы (до 78–82 %). Все это ограничивает использование безлодочного способа вытягивания стекла в стекольной промышленности.

ПРОКАТНОЕ СТЕКЛО

Способом проката изготавливают крупноразмерные стеклянные листы, а также узорчатое стекло с орнаментом на поверхности и армированное стекло. Прокатное стекло вырабатывают периодическим или непрерывным способом.

Способом периодического проката получают листы толщиной до 40–50 мм, шириной до 5 м и длиной до 8 м. Стекломасса из горшка выливается на наклонную плиту, проходит между двумя парами валков, прокатывающими ленту необходимой толщины, и по второй наклонной плите поступает на приемный стол, который подает ленту в отжигательную печь. Для периодического проката характерна низкая производительность при высокой себестоимости продукции.

В настоящее время для производства прокатного стекла применяют непрерывный способ, при котором стекломасса из ванной печи поступает в прокатные валки, которые формуют ее в ленту. Толщину стекла регулируют расстоянием между валками, а скорость проката — изменением скорости вращения валков. Во избежание прилипания ленты стекла к поверхности валков их охлаждают изнутри водой. Ширина прокатываемой ленты до 3000 мм, толщина 4–15 мм, скорость проката до 240 м/ч. Непрерывный прокат – один из самых высокопроизводительных способов производства стекла. Одна прокатная машина вырабатывает до 250 т стекла в сутки, что соответствует примерно девяти машинам ВВС. Недостаток непрерывного проката – невозможность получения стекла тоньше 3 мм и необходимость шлифовки и полировки для получения блестящей полированной поверхности.

При производстве узорчатого стекла ленту формуют путем непрерывного проката, при этом на поверхность одного из прокатных валов наносят рельеф глубиной до 0,5 мм по заданному рисунку. При прокатке рисунок переносится на формуемую пластичную стекломассу. Для каждого узора подбирается оптимальная скорость проката. Выпускают узорчатое стекло толщиной 4, 5 и 6 мм в виде листов длиной 600 – 3600 мм и шириной от 400 до

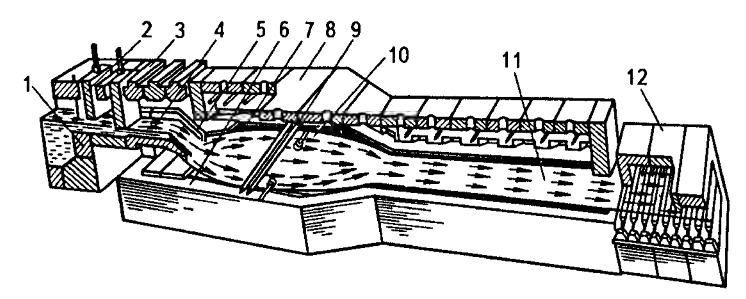


Рис. 6.12. Схема формования ленты стекла флоат-способом:
1 – канал выработки; 2 – отсечный шибер; 3 – регулирующий шибер;
4 – стекломасса; 5 – сливной лоток; 6 – ванна с расплавом олова;
7 – нагреватели; 8 – свод; 9 – холодильник; 10 – бортоудерживающие ролики;
11 – лента стекла; 12 – печь отжига

1600 мм. Оно имеет по всей поверхности на одной или обеих сторонах рельефный узор. Это стекло предназначено для заполнения световых проемов и устройства внутренних ограждений в зданиях и сооружениях различного назначения.

Армированное стекло получают методом непрерывного проката с одновременным закатыванием внутрь листа металлической сетки. Для его производства используют то же оборудование, что и для изготовления прокатного и узорчатого стекла.

Армированное стекло относится к группе безопасных стекол, так как при его разрушении не образуются падающие осколки. Его применяют для остекления фонарей верхнего света, оконных переплетов, устройства перегородок, ограждения балконов, лестничных маршей и др. Выпускается в виде плоских и волнистых листов длиной 1200–2000, шириной 400–1500 и толщиной 5,5 мм. Армированное стекло может иметь гладкую, кованую или узорчатую поверхность.

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИРОВАННОГО ЛИСТОВОГО СТЕКЛА ФЛОАТ-СПОСОБОМ

В конце 50-х годов прошлого столетия английской фирмой «Пилкингтон» был разработан принципиально новый способ получения полированного стекла на расплаве олова, получившего название **флоат-процесса**. Этот способ оказался настолько перспективным, экономически рентабельным, технически совершенным, что за короткое время стал доминирующим в мире.

Принцип формования заключается в том, что, строго дозируемое количество стекломассы из выработочной части стекловаренной печи по сливному лотку стекает на зеркальную поверхность расплавленного олова и, растекаясь по нему, превращается в ленту равномерной толщины. Отформованная лента стекла далее продвигается по поверхности олова, постепенно охлаждается (до 600 °С) и передается в отжигательную печь (рис.6.12). Нижняя поверхность ленты получается ровной и гладкой за счет контакта с идеально ровной поверхностью расплавленного олова, а верхняя полируется за счет сил поверхностного натяжения (огневая полировка). Наличие под стеклом расплавленного олова, отличающегося высокой теплопроводностью, способствует достижению высокой термической однородности стекломассы, равнотолщинности ленты стекла и высокому качеству ее поверхностей.

Флоат-ванна имеет длину 45–55 м, ширину при выработке стекла 3–3,5 м, в передней части 6–7 м и в остальной части 4–4,5 м и глубину 50–100 мм. Ванна футерована огнеупорным материалом, заключена в металлический кожух, а по длине разделе-

на перегородками на три части, в каждой из которых поддерживается свой тепловой и газовый режим. Пространство между бассейном и сводом по всей длине флоат-ванны заполнено смесью азота и водорода, выполняющей функции защитной атмосферы и предохраняющей олово от окисления.

Мощность флоат-установки достигает 49 млн. м^2 стекла в год. Это требует применения высокопроизводительных стекловаренных печей с максимальной температурой варки 1580—1600 °С. Для интенсификации работы печей применяют дополнительный электроподогрев и искусственное перемешивание стекломассы. Современные флоат-установки позволяют формовать ленту стекла с толщиной 2—30 мм и шириной до 4,1 м. Скорости формования ленты стекла (в зависимости от толщины) составляют 200—900 м/ч. Затраты на производство стекла на 50 % ниже, чем при производстве стекла механическим способом. Удельная производительность флоат установок, отнесенная к 1 м ширины ленты, в 6,5—7 раз больше, чем при безлодочном способе вертикального вытягивания, однако формование ленты стекла на расплаве металла требует строгого соблюдения теплотехнических параметров, определенного состава защитной атмосферы, жестких режимов работы механического оборудования. Даже небольшие отклонения технологических параметров отрицательно сказываются на формовании ленты и ухудшают качество поверхности.

6.5.2. ПРОИЗВОДСТВО АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНОГО СТЕКЛА

Архитектурно-строительное стекло включает широкий ассортимент изделий, разнообразных по виду и назначению: листовое специальное, витринное и декоративное стекло; конструктивно-строительные элементы из стекла (блоки, профильное стекло, стеклопакеты и пр.); облицовочное стекло (цветные ковроворо-мозаичные плитки, стемалит и др.); тепло- и звукоизоляционные материалы (пеностекло и др.). В зависимости от вида изделий может существенно меняться состав стекла, режим варки стекломассы, способы формования и др.

Выпускается целая серия листовых стекол, которым за счет изменения их состава придают дополнительные специальные свойства. Такие стекла способны пропускать большую долю ультрафиолетовых лучей или, наоборот, ограничивать их проникновение, либо обладают тепло- и солнцезащитным действием, либо могут быть полупрозрачными, т.е. ограничивать видимость с внешней стороны помещения. У каждого из указанных видов стекол свои области применения.

Стекла, пропускающие ультрафиолетовые лучи (*увиолевые*), обладают повышенной прозрачностью в ультрафиолетовой биологической области спектра (при длинах волн 380—240 нм). Их изготовляют на основе кварцевого стекла, а также силикатных, боросиликатных, фосфатных стекол, не содержащих примесей соединений, поглощающих УФ-лучи (оксиды железа, хрома, ванадия и др.). Эти стекла применяют для остекления лечебных учреждений, инкубаторов, парников и т.д.

Стекло теплозащитное обладает способностью частично или полностью поглощать или отражать тепловые (инфракрасные) лучи с длиной волны от 700 нм и более. При этом оно остается прозрачным для видимого цвета. Изготовляют его на основе промышленного листового стекла путем окрашивания в массе оксидами железа (0,4—1,5%) или нанесения на поверхность оксидно-металлических или металлических пленок. Светопропускание теплозащитного стекла толщиной 3—6 мм, окрашенного по массе, составляет в инфракрасной области спектра 20—45%, а в видимой — 65—80%. Применяют такое стекло для остекления промышленных и гражданских зданий, сельскохозяйственной техники (тракторы, комбайны и др.) и других объектов с целью уменьшения их нагрева от солнечного излучения или тепловой радиации.

Стекла для солнцезащитного остекления снижают до необходимого уровня поступление тепловых лучей солнечного спектра, обладая в то же время достаточно высоким пропусканием в видимой области солнечного спектра. В зависимости от толщины стекло пропускает не менее 70—75% видимых и не более 40—60% инфракрасных лучей.

Стекла с полупрозрачными зеркальными покрытиями — один из наиболее востребованных строительных материалов, формирующих облик современного города. Выбор материала, напыляемого на стекло, определяет его декоративность, цветность и светопропускаемость. Их используют как во внутренних перегородках, так и в тех случаях, когда нежелателен просмотр помещений со стороны улицы. В последние годы особенно при реконструкции практикуется их использование в качестве декоративного облицовочного материала.

Витринное стекло представляет собой бесцветное прозрачное листовое стекло с гладкими плоскостями больших размеров. Производят его по традиционной технологии в основном способом термической полировки. Толщина витринного стекла 6—12 мм, площадь полотен 4—12 м^2, для него необходимы высокие значения механической прочности. Применяют для остекления внутренних и наружных витрин и проемов в магазинах, ресторанах, аэропортах и т.д.

Витринное стекло, вырабатываемое способом вытягивания или проката, нуждается в дополнительной обработке – шлифовке и полировке. Шлифованием изделие доводят до заданной геометрической формы.

Различают шлифовку грубую (обдирку), при которой происходит основной съем материала, и тонкую, при которой осуществляется окончательная доводка геометрии изделий и подготовка поверхностей к процессу полировки, когда достигается гладкая (зеркальная) поверхность и стеклоизделия приобретают прозрачность и характерный для стекла блеск.

На первой стадии шлифовки стекло обрабатывают крупными зернами абразива (песок, электрокорунд, естественный корунд, карбид кремния и наждак), постепенно переходя на второй стадии к тонким зернам. Шлифовка и полировка – сложные физико-химические процессы. Сущность процесса шлифовки состоит в том, что зерна абразивного материала под давлением шлифовальника внедряются в стекло, создавая на его поверхности надрезы и трещины. При взаимодействии влаги со «свежей поверхностью» образуются продукты гидролиза, объем которых больше объема стекла. В результате расклинивающего эффекта поверхность становится шероховатой. Кроме того, под верхним рельефным слоем формируется трещиноватый слой, толщина которого значительно больше рельефного. Для получения хорошей поверхности нужно снять слой в 2,3–2,6 раза превышающей глубину выколок.

В процессе полировки сглаживаются микронеровности за счет того, что на поверхности стекла образуется пленка геля кремниевой кислоты, которая срывается полировальником. Зерна полирующего материала, с одной стороны, прочно сцепляются с гелем кремнекислоты, а с другой, – плотно пристают к поверхности полировальника. Пленка срывается, обнажая свежие поверхности, и процесс повторяется до тех пор, пока стекло не станет совершенно прозрачным. В качестве полирующих материалов используют крокус (тонкодисперсный оксид железа) и полярит (смесь тонкодисперсных оксидов редкоземельных элементов с преобладанием диоксида церия – до 40%).

Листовое декоративное стекло включает широкую группу изделий, отличающихся как по составу, так и способами дополнительной обработки поверхности листа стекла: цветные стекла, узорчатые стекла, тонированные стекла и стекла с полупрозрачными зеркальными покрытиями.

Светопрозрачные цветные стекла получают за счет введения в шихту специальных добавок-красителей. Различают молекулярное (ионное) и коллоидное окрашивание стекла. В первом случае эффект окрашивания достигается за счет наличия в стекле равномерно распределенных молекул красителя (оксидов марганца, железа меди и др.), поглощающих кванты света с определенной длиной волны.

Коллоидное окрашивание обусловлено избирательным поглощением световых квантов благодаря эффекту внутреннего рассеивания. К числу наиболее распространенных коллоидных красителей относятся металлическое золото, серебро, медь и др.

Цветное стекло используют для декоративного остекления световых проемов, устройства перегородок, изготовления витражей.

Учитывая высокую стоимость красителей, перспективно использование цветного накладного стекла, получаемого наложением в процессе формования на слой обычного оконного стекла прозрачного или глушеного цветного слоя.

Наряду с традиционным узорчатым стеклом, формуемом способом проката, получили широкую известность матово-узорчатое стекло «мороз», имитирующее рисунок замерзшего стекла, – стекло «метелица» с рельефным рисунком из произвольно чередующихся участков с матовой и обычной поверхностью. Первое получают специальной обработкой поверхности обычного листового стекла, второе можно получать при специальных режимах работы флоат-ванны.

Один из новых видов листового стекла, во многом определивший облик современной архитектуры, – *стекла с полупрозрачными зеркальными покрытиями*, наносимыми электрохимическим методом непосредственно в процессе формования. Зеркальные пленки могут быть бесцветными и тонированными, что существенно расширяет ассортимент стекла для строительства. Такие стекла используют во внутренних перегородках и в наружном остеклении или стеклянных стенах-экранах.

КОНСТРУКТИВНО-СТРОИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗ СТЕКЛА

Стеклянные пустотелые блоки – изделия с герметически закрытой полостью, образованной в результате сварки двух отпрессованных коробок с гладкими или рифлеными поверхностями. Их выпускают квадратными, прямоугольными, шестиугольными, угловыми на механизированных линиях. Сваренная в ванной печи стекломасса поступает на выработку в пресс-автоматы, которые отпрессовывают полублок. Полублоки устанавливают в карусельный сварочный автомат, который сваривает полублоки в блок.

Предел прочности при сжатии блоков в среднем 0,9–2,5 МПа. Они обладают высокими звукоизоляционными свойствами, дол-

говечны и гигиеничны. Светопропускание бесцветных блоков составляет 50–56 %, а цветных – 35–40 %. В зависимости от профиля и размера стенок блока меняется интенсивность и направленность световых лучей, обеспечивая равномерное освещение отдельных участков и больших площадей в зданиях, они увеличивают глубину естественной освещенности, одновременно исключая сквозную видимость. Ограждения из стеклоблоков обладают высокой огнестойкостью (до 2,4 ч) и звукоизоляционной способностью (38–40 дБ). Стеклоблоки используются для получения пропускающих свет, но непрозрачных ограждений, обеспечивающих высокую тепло- и звукоизоляцию. Их используют в фасадах промышленных зданий, для освещения лестничных клеток и складских помещений, а также в архитектурно-декоративных целях.

Профильное строительное стекло (стеклопрофилит) представляет собой крупногабаритные изделия длиной до 6 м, шириной до 0,75 м, имеющие в сечении разнообразный профиль: швеллерный, коробчатый, ребристый и т.д. Его изготовляют на механизированных поточных линиях, в которые входят ванная печь, узел формования, лер для отжига, узел отрезки профилита. Стекломассу варят при температуре 1460–1500 °С в регенеративных ванных печах прямого нагрева. Суточная производительность (25–120 т) определяется количеством линий, установленных у печи, и ассортиментом профилита. Особенность формования профильного стекла состоит в том, что вначале на обычной прокатной машине прокатывается плоская лента стекла, а после выхода ее из валков она формуется в профильное изделие на специальном устройстве, расположенном на некотором расстоянии от прокатных валков. Стеклодетали коробчатого сечения производят шириной 244–294 мм, длиной 4800 мм, высотой 50 мм и толщиной 5,5 мм; профильное стекло швеллерного сечения изготовляют шириной 244–527 мм, длиной 6000 мм, высотой полки 35–50 мм и толщиной 5,5 мм.

Стеклопрофилит используют для прозрачных ограждений и самонесущих стен в промышленном, гражданском и сельскохозяйственном строительстве, для устройства внутренних перегородок и прозрачных плоских кровель в различных типах зданий.

Конструкции из профильного стекла дают мягкий рассеивающий свет со светопропусканием от 40 до 70 %. Стена из коробчатых (в один ряд) или швеллерных (в два ряда) стеклодеталей по своим акустическим свойствам не уступает межкомнатным оштукатуренным перегородкам из кирпича и других материалов. Предел прочности при изгибе конструкций из профильного стекла швеллерного сечения составляет 17,5 МПа, а коробчатого сечения – 9 МПа, огнестойкость конструкции – 15–30 мин. С точки зрения архитектурного оформления профильное стекло имеет ряд преимуществ перед другими строительными материалами. Его можно применять в сочетании с металлическими, бетонными, кирпичными или деревянными элементами зданий. Оно используется при отделке фойе кинотеатров, магазинов, киосков и т.д.

Стеклопакеты – строительные стеклянные конструкции (площадью до 5 м^2) с хорошими эксплуатационными характеристиками (пониженная теплопроводность, высокая звукоизолирующая способность), с пониженной материалоемкостью. Они представляют собой изделия из соединенных между собой по периметру двух или более листов плоского стекла с герметически закрытой полостью или несколькими полостями между ними. Такая форма остекления экономит материалы для изготовления рам, а также сокращает трудовые затраты на монтаж конструкций и позволяет механизировать рабочие операции. Благодаря тому, что между стеклами находится сухой воздух, внутренние поверхности стекол не замерзают и не запотевают даже при понижении наружной температуры до –40–47 °С. Стеклопакеты применяют для остекления жилых, промышленных, гражданских зданий, холодильных установок и т.п.

ОБЛИЦОВОЧНОЕ СТЕКЛО

К этому виду изделий относят: коврово-мозаичные плитки, марблит, стемалит, облицовочные плитки, стекломрамор.

Коврово-мозаичные плитки размером 21×21, толщиной 4,5 мм применяют для облицовки бетонных панелей. Их изготовляют двумя способами – формованием из расплавленной стекломассы и холодным формованием (прессовкой) из стеклянных порошков с последующей тепловой обработкой. Полученные плитки лицевой стороной наклеивают на плотную бумагу. Готовый комплект носит название ковра. Ковры укладывают в формы для изготовления бетонных панелей плитками вверх и сверху заливают раствором. После отвердевания бетона бумагу смывают.

Марблит – плоское глушеное цветное стекло, имеющее полированную, шлифованную или кованую лицевую поверхность. Выпускается на установках периодического и непрерывного проката в виде утолщенных (6–10 мм) листов размером до 1000×2500 мм или плит размером 100×100 мм. Он имеет одноцветную или мраморовидную окраску. Его применяют для облицовки внутренних помещений жилых, общественных и производственных зданий.

Стемалит – плоское стекло, покрытое с одной стороны эмалевой непрозрачной краской и подвергнутое термообработке

с целью упрочнения стекла и закрепления краски на его поверхности. В зависимости от способа термической обработки различают два вида стемалита: закаленный и отожженный. Первый обладает более высокой прочностью, но разрушается при резке и сверлении, возможно также самопроизвольное его разрушение. Отожженный стемалит уступает по прочности закаленному, но хорошо подвергается механической обработке. Технология изготовления стемалита включает: резку стекла по размерам, обработку краев (фацетирование), протирку стекла, нанесение слоя керамической краски, сушку, нагрев стекла до температуры закалки и обдув холодным воздухом. В результате происходит закрепление краски и упрочнение листов стемалита. Стемалит используют для наружной и внутренней отделки стен и перегородок зданий и сооружений.

Плитки стеклянные облицовочные могут изготовляться из стекла глушеного, цветного или бесцветного с накладом цветного, а также покрытые с лицевой стороны легкоплавкой цветной эмалью. Формуют их прессованием или прокатом. Используют титановые эмали, обладающие высокой кроющей способностью. Лицевая сторона может быть гладкой или рифленой, с узором. Плитки с утолщенным накладным слоем используют для облицовки, с тонким – в световых проемах, из глушеного стекла – для облицовки душевых, кухонь и других помещений с повышенными гигеническимим требованиями.

Стекломрамор – облицовочные плиты, имитирующие мрамор с гладкой полированной или матовой поверхностью. Для их получения в цветную стекломассу добавляют глушеное стекло молочно-белого цвета. При перемешивании цветное стекло, распределяясь в стекле молочно-белом в виде прожилок, имитирует структуру природного мрамора. Материал используют для отделки вестибюлей общественных зданий, облицовки стен в больницах, лабораториях и др.

Пеностекло – легкий ячеистый (пористый) формованный материал, полученный путем затвердевания вспененной стекломассы. Поры, диаметром 0,1–0,5 мм, разделенные тонкими пленками стекла, равномерно распределены по объему материала.

Производят пеностекло порошковым методом, т.е. спеканием смеси стекольного порошка с добавками-газообразователями, способствующими образованию газовой фазы при нагревании. В качестве сырья используют отходы стекольного производства: бой стекла, наплавленное стекло (эрклез), гранулированное низкосортное стекло, специально сваренное в малогабаритных ванных печах. Чаще всего используют бой оконного и тарного стекол. При подборе стекол и газообразователей исходят из специфических условий пенообразования в высоковязком стекольном расплаве. Процесс образования пор должен протекать постепенно и плавно.Только тогда обеспечивается получение ячеистой структуры – формирование равномерных по размерам замкнутых пор. Этому требованию отвечают «длинные» стекла, вязкость которых изменяется в относительно большом температурном интервале.

В качестве газообразователей используют главным образом углеродистые вещества (антрацит, кокс, сажа) и в меньшей степени некоторые карбонаты (мраморная крошка, известняк). Первые применяют, когда нужно получить теплоизоляционное ячеистое пеностекло с замкнутыми порами, а для получения пеностекла с сообщающимися порами применяют известняк.

Пеностекольную шихту составляют совместным помолом и смешиванием предварительно дозированного стекла и газообразователя (соотношение по массе 100 : 1). Помол производят в шаровых мельницах до удельной поверхности 500 – 600 м^2/кг. Пеностекольную шихту засыпают в формы из легированной стали и направляют в тоннельную печь, в которой происходит постепенный нагрев до 700–800 °С. В печи происходит плавление шихты, образование газовой фазы и вспенивание стекломассы. После завершения процесса порообразования, в результате резкого снижения температуры пеностекольной массы и, соответственно, возрастания вязкости системы до значений близких T_g, образовавшаяся пена стабилизируется. Затем пеностекло поступает на отжиг, обеспечивающий механическую прочность и необходимую долговечность.

Возможно также осуществлять вспенивание и отжиг в тоннельной печи без форм, на конвейере из жаростойкой стали. Непрерывная лента шихты, проходя через конвейерную тоннельную печь, превращается в ленту пеностекла, которая на определенном участке печи проходит зону отжига. По выходе из печи ленту пеностекла разрезают и подвергают необходимой механической обработке.

По теплопроводности пеностекло сравнимо с выпускаемыми теплоизоляционными материалами, а по ряду других показателей их превосходит. Оно влагонепроницаемо, обладает высокой механической прочностью, негорюче и удовлетворяет высоким санитарно-гигиеническим требованиям, так как оно биологически стойко – не гниет и не плесневеет.

Применяют пеностекло в основном в гражданском и промышленном строительстве в качестве материала для теплоизоляции полов, потолков, междуэтажных бетонных перекрытий. Крошку пеностекла используют для теплоизоляции кровель зданий, бло-

ки пеностекла – для изоляции холодильных камер и других низкотемпературных емкостей и хранилищ.

6.6. Производство полого стекла

Эту группу стеклоизделий объединяет наличие внутренней полости, что определяет специфику выбора состава стекла и способа формования изделий, хотя они очень разнообразны по назначению и областям применения. Это стекло тарное, сортовое, химико-лабораторное и медицинское.

ТАРНОЕ СТЕКЛО

Тарным называют стекло, вырабатываемое в виде изделий различной емкости, предназначенных для расфасовки, хранения, транспортирования различных жидких, пастообразных и твердых продуктов.

Классифицируют стеклянную тару по размеру горла, цвету стекла и назначению. Она может быть с внутренним диаметром горла до 30 мм (узкогорлая) и свыше 30 мм (широкогорлая). К первой, наиболее распространенной группе узкогорлой тары, относятся бутылки для розлива и хранения пищевых жидкостей; ко второй – аптекарская посуда, к третьей – посуда для парфюмерной продукции.

Широкогорлая тара предназначена для хранения жидких, полужидких и твердых продуктов. К основной группе этого вида тары относятся консервные банки, широкогорлые бутылки и бутыли, используемые в пищевой промышленности.

Составы стекол для выработки стеклянной тары зависят от способов ее производства, особенностей технологического процесса и требований, предъявляемых к изделиям.

В состав тарных стекол должны входить до 3–3,5 % MgO и до 3–4 % Al_2O_3, что повышает химическую стойкость тарного стекла. Добавление B_2O_3 и BaO в количестве 0,5–1 % положительно сказывается на его физико-химических и выработочных свойствах. Стекломасса для стеклянной тары должна быть хорошо проварена и осветлена. Стекло должно быть химически стойким (не ниже третьего гидролитического класса), не переходить в содержимое тары и не портить его качества. Тарное стекло может быть: бесцветным; необесцвеченым (полубелое); окрашенным в защитные цвета (темно-зеленый, оранжевый и т.п.) для предотвращения влияния световых лучей на содержимое тары.

Стеклянную тару изготовляют в соответствии с установленной для нее формой и допустимыми отклонениями в линейных размерах, массе и вместимости. Особые требования предъявляют к оформлению горла изделий: оно не должно иметь заусенец и выступов, все углы венчика горла должны быть округлыми.

К стеклянной таре предъявляются довольно высокие требования и по механической прочности, особенно по сопротивлению внутреннему гидростатическому давлению и раздавливанию под нагрузкой, а также термической стойкости. Этот комплекс эксплуатационных свойств обеспечивается хорошим качеством отжига.

В зависимости от назначения для каждого вида стеклотары существуют соответствующие технические требования. По механической прочности наиболее высокие требования предъявляют к бутылкам для розлива шампанских вин, они должны выдерживать внутреннее давление 1,4–1,7 МПа. Для широкогорлой консервной тары более важным свойством является термостойкость, она должна выдерживать перепад температур 40–100–60 °С.

Одним из средств повышения механической прочности и эксплуатационной надежности стеклянной тары является нанесение на поверхность изделий пленочных защитно-упрочняющих покрытий – неорганических и кремнийорганических. При этом резко увеличивается гидрофобность поверхности, что обеспечивает снижение разупрочняющего действия влаги воздуха, а поверхность стеклоизделий предохраняется от абразивного воздействия окружающей среды.

Для варки тарных стекол используют традиционные сырьевые материалы. При производстве полубелых и зеленых стеклоизделий обычно применяют необогащенные пески, содержания обратного боя достигает 40 %. В шихту для окрашенных стекол дополнительно вводят оксиды марганца и хрома.

Варку стекла осуществляют в ванных печах с поперечным и подковообразным направлением пламени, в которых самостоятельные варочная и выработочная части в подсводовом пространстве разделены экраном, а их бассейны внизу соединены протоком. Устройство протока позволяет уменьшить конвекционный поток между варочным и выработочными бассейнами, а благодаря экрану в выработочную часть печи попадает лишь необходимое количество пламенных газов. Это позволяет отбирать стекломассу из варочного бассейна более охлажденную и наиболее проваренную и создать условия для поддержания вязкости расплава и его температуры в зоне выработки в области необходимых значений. Глубина варочного бассейна зависит от цвета стекла. При варке светлых стекол глубина составляет 900–1200; при варке окрашенных стекол – 600–900, а выработочного – 300–600 мм.

Температура варки тарных стекол поддерживается на уровне 1530–1600 °С, что обеспечивает удельные съемы в пределах 2000–2200 кг/м^2·сут. Для интенсификации процессов варки используют бурление стекломассы и дополнительный электроподогрев.

В настоящее время практически все виды стеклянной тары вырабатывают на высокопроизводительных стеклоформующих автоматах методами выдувания и пресс-выдувания. Получили распространение машины как с капельным, так и с вакуумным питанием стекломассы.

Капельный питатель (фидер) представляет собой отапливаемый канал из огнеупорного материала. Одним концом он примыкает к ванной печи, другой его конец заканчивается чашей с отверстием и очком в дне. Стекломасса из студочной части печи поступает в канал питателя. Над очком питателя расположен плунжер, который, перемещаясь вверх и вниз синхронно с работой стеклоформующей машины, готовит порцию стекломассы, которая отрезается ножницами и по специальному лотку подается на формование.

При вакуумном способе питания стекломасса засасывается непосредственно в черновые формы машины из вращающейся отапливаемой чаши, в которую она поступает через лоток из ванной печи.

Для производства стеклянной тары используются различные виды стеклоформующих машин, основные требования к которым: высокая производительность, экономичность работы, строгое соблюдение формы изделия.

При производстве массовых изделий преобладает способ пресс-выдувания. В пресс-выдувных машинах (рис. 6.13) имеется черновая и чистовая формы. В черновой форме методом прессования пуансоном получают первичную заготовку – баночку (или пульку). В чистовой форме, состоящей из двух половинок, баночке методом выдувания придается окончательный вид. При помощи специальных горловых щипцов формуется головка изделия, то есть верхний его край, и заготовка изделия удерживается во все время обработки на машине.

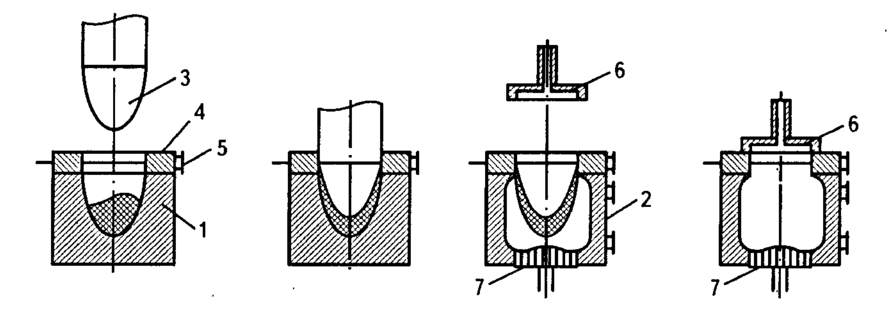


Рис. 6.13. Схема прессовыдувания: 1 – черновая форма; 2 – чистовая форма; 3 – пуансон; 4 – горловые щипцы; 5 – шарнир; 6 – дутьевая головка; 7 – дно чистовой формы

После того как прессование закончилось, пуансон убирается, а баночка в горловых щипцах переносится в чистовую форму. Затем к горловым щипцам плотно приставляется дутьевая головка, через которую подается сжатый воздух до тех пор, пока идет раздув заготовки до полного прижатия ее стенок ко всей внутренней поверхности чистовой формы. После этого дутьевая головка и горловые щипцы удаляются, половинки чистовой формы расходятся и готовое изделие оказывается свободно стоящим на дне формы.

Современные пресс-выдувные машины имеют высокую производительность и позволяют получать широкогорлые изделия хорошего качества. Однако они полностью не решают проблему механизации выдувания, так как баночка в них изготавливается прессованием, следовательно, все ограничения, характерные для этого способа присутствуют (прежде всего – ограничения по форме внутренней полости изделия). В частности, не удается получить пульку с удлиненной полостью малого сечения, необходимую для выдувания высоких сосудов с узким горлом, например бутылок. В этом случае применяют машины других типов, использующих выдувание с опрокидыванием пульки и выдувание с вакуумным питателем.

Все изделия стеклянной тары после выработки подвергаются отжигу в тоннельных конвейерных печах, в которых несущим конвейером является металлическая сетка.

СОРТОВОЕ СТЕКЛО

К сортовому стеклу относят обширный класс стеклоизделий, вырабатываемых из хрустальных, бесцветных и окрашенных стекол. Ассортимент изделий из сортового стекла чрезвычайно разнообразен – это столовая посуда, посуда для вина и напитков, художественно-декоративные изделия.

Стекло для сортовых стекол должно хорошо провариваться и осветляться, иметь большую температурную область формования (быть «длинным»), обладать способностью к механической обработке и иметь высокую химическую и термическую устойчивость.

В первую очередь эти требования относятся к хрустальным свинецсодержащим стеклам. Кроме того, хрустальные стекла дол-

жны обладать высоким показателем преломления и повышенной светопрозрачностью. Показатель преломления большинства хрустальных стекол составляет 1,532–1,542, а их светопропускание находится в пределах 92–94 %. Добиваются указанных свойств, вводя в составы стекол оксид свинца в количестве 18–24 %, заменяя K_2O на Na_2O, а также применяя высококачественные кварцевые пески с минимальным содержанием оксидов железа.

К бесцветным стеклам не предъявляются такие высокие требования по показателю преломления и светопрозрачности, однако и они должны быть термически устойчивы, химически стойки (II–III–гидролитический класс), температура размягчения их должна быть в пределах 550–580 °С, а термический коэффициент линейного расширения (90–98) 10^{-7} °С $^{-1}$.

В составы цветных стекол входят различные красители, в качестве которых применяют оксиды тяжелых металлов (Co_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3 и др.), оксиды редкоземельных элементов, а также соединения золота, серебра, меди, сернистые соединения цинка, кадмия и др.

При производстве сортовых стекол к сырьевым материалам предъявляют повышенные требования по ограниченному содержанию в них красящих примесей, особенно оксидов железа, а при приготовлении шихты особое внимание уделяют достижению высокой степени ее химической однородности.

Варку сортовых стекол осуществляют преимущественно в ванных печах. Применяют печи с протоком с поперечным и подковообразным пламенем, перспективно применение электрических печей. Горшковые печи применяют при производстве сортовых изделий высокого качества, высокохудожественных изделий. Варку цветных стекол организуют таким образом, чтобы имелась возможность при изготовлении изделий сочетать их с бесцветным стеклом. Поэтому на одном участке одновременно располагают ванную печь для варки бесцветного стекла и возле нее ванные печи-спутники для варки цветного стекла. Печь для варки бесцветного стекла по мощности превосходит печи-спутники. Максимальная температура варки стекол в зависимости от их состава колеблется в пределах 1460–1500 °С.

Выработка изделий сортовой посуды осуществляется как методами ручного выдувания (изделия на ножке, вазы сложной конфигурации, сувенирные изделия), так и механизированными способами.

Способ выдувания на трубке, на которую набирается каплеобразная порция стекломассы, применяют для формования сложных по форме полых тонкостенных изделий с толщиной стенок около 2 мм и менее. При этом трубку одним концом накладывают на

поверхность стекломассы и начинают вращать вокруг своей оси до тех пор, пока на ней не наберется капля нужного размера (наборка). Трубка с наборкой при непрерывном вращении отделяется от стекломассы и удаляется из печи. Следующая операция закатка наборки на плоской металлической плите или в яйцевидном углублении деревянного или металлического катальника для придания ей необходимой формы и для обеспечения определенных значений вязкости, необходимых для выдувания. Затем проводится выдувание. Полученные изделия, за редким исключением, нельзя считать полностью законченными, так как их необходимо отделить от трубки и, захватив особым держателем с противоположной стороны, повторно нагреть отшибаемый край изделия, придать ему нужную форму с помощью простейших инструментов – ножниц, металлических планок или шаблонов. Вырабатывают сортовые изделия бригадным методом (5–6 человек).

Сейчас выдувание без применения формы сохранило свое значение лишь для производства художественных и особо сложных штучных изделий. Чаще используют выдувание с использованием форм, что позволяет повысить производительность и точность метода, а также в этом случае не требуется высокая квалификация мастера. Недостатками ручного выдувания в крупносерийном производстве являются высокая трудоемкость, низкая производительность, вредные условия работы.

При механизированной выработке изделий используются прессовые, пресс-выдувные и выдувные автоматические стеклоформующие машины. Технологические линии также включают механические конвейеры для транспортировки изделий, отжигательные печи, оборудование для отрезки колпачка, обработки края.

Для формования массовых изделий посудно-хозяйственного назначения чаще всего применяют способ прессования. Основными элементами при прессовании являются: форма, определяющая наружную поверхность изделия; пуансон, который формует внутреннюю поверхность и формовое кольцо, отделывающее кромку края изделия (рис. 6.14).

Порция стекла, соответствующая массе изделия, наливается в форму, на которую одевают ограничительное кольцо. Затем при помощи перемещающегося пуансона стекло выдавливается вверх вдоль стенок формы до кольца. По окончании прессования, когда стекло достаточно затвердело, пуансон поднимают, кольцо снимают, а форму раскрывают или переворачивают для извлечения изделия.

Прессование – точный, простой и производительный способ формования стеклоизделий, однако область его применения дос-

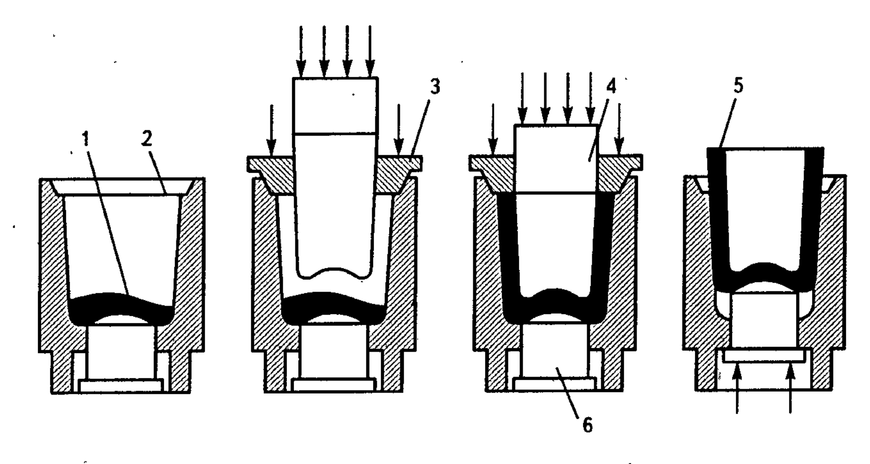


Рис. 6.14. Схема прессования изделия в форме:
1 – капля стекломассы; 2 – пресс-форма; 3 – ограничительное кольцо;
4 – пуансон; 5 – изделие; 6 – поддон

таточно ограничена. Это связано, во-первых, с формой изделий: она должная быть достаточно простой, а внутренняя полость должна иметь такую форму, в которой недопустимы сужения внизу, выступы и углубления. Во-вторых, стекломасса в тонком слое очень быстро утрачивает текучесть вследствие интенсивной теплоотдачи формующим поверхностям, поэтому прессованием не удается получить сосуды с тонкими стенками, так как в этом случае стекло может перейти в хрупкое состояние еще до окончания цикла прессования. В-третьих, качество поверхности прессованных изделий невысокое, так как на ней могут оставаться швы от стыков разъемной формы.

Сортовые изделия, полученные методами выдувания или прессования, для придания им облагороженного и декоративного вида подвергают дополнительной механической, огневой или химической обработке. К способам механической обработки относятся: шлифование, гранение, гравирование, матирование, пескоструйное декорирование.

Шлифование изделий осуществляется с целью создания матированной (шероховатой) поверхности стекла и нанесения на нее рисунков.

Гранение (обработка алмазной гранью) заключается в нанесении специальным абразивным инструментом на поверхность изделий глубоких прорезей, образующих различные фигуры и обеспечивающих при взгляде на изделие игру цвета.

Гравирование – это способ нанесения рисунка с помощью абразивных порошков или твердых инструментов малых размеров. Для художественной гравировки обычно используют медные круги, на которые в процессе работы подают суспензию тонких порошков наждака или карбида кремния в машинном масле.

Матирование осуществляется для нанесения на стекло тонких рисунков. Предварительно стеклоизделие покрывают защитным слоем, затем с помощью иглы на поверхность наносят рисунок, прорезая защитный слой до поверхности стекла. Матируют стекло, окуная изделия в травильные растворы, при этом химические реагенты взаимодействуют с непокрытыми участками стекла (рисунком), после чего защитный слой удаляется.

Принцип ***пескоструйного декорирования*** основан на том, что зерна кварцевого песка, сильно ударяясь о поверхность стекла, оставляют на ней след в виде выколов и царапин. Подача песка осуществляется с помощью сжатого воздуха.

Сущность ***огневого полирования*** заключается в кратковременном разогреве стеклоизделий в высокотемпературном пламени, в результате чего поверхностный слой стекла расплавляется и все микронеровности на нем сглаживаются за счет сил поверхностного натяжения. Огневое полирование применяют главным образом для изделий, выработанных методом механизированного прессования.

Химическое полирование применяется для придания блестящей поверхности рисункам алмазной резьбы, имеющим после гранения шероховатую поверхность. Оно основано на взаимодействии стекла со смесью плавиковой и серной кислот. При приготовлении полирующей смеси используется 40- или 70 %-ная плавиковая и 92–96 %-ная серная кислоты. Смесь состоит из 7–10,5 % HF и 58–65 % H_2SO_4. При полировке температуру в ванне поддерживают около 50–65 °С, после чего изделия промывают в горячей воде или в серной кислоте при температуре 55–65 °С с последующем ополаскиванием в воде. Процесс полирования состоит из многократно повторяющихся циклов, число которых зависит от габаритов изделий, состояния поверхности и состава стекла. Циклы повторяют до тех пор, пока не достигнут полного полирования изделий.

ХИМИКО-ЛАБОРАТОРНОЕ СТЕКЛО

Из химико-лабораторного стекла изготовляют изделия, используемые в лабораторной практике, а также в различных областях промышленности (химической, пищевой и др.): химическую посуду, лабораторные и промышленные аппараты.

В соответствии с назначением к химико-лабораторному стеклу предъявляют три основных требования: высокая химическая

устойчивость по отношению к различным реагентам; высокая термическая стойкость; способность к обработке на стеклодувной горелке (низкая кристаллизационная способность в соответствующем интервале температур).

Химическая устойчивость стекол характеризуется потерями массы в миллиграммах на 100 см^2 поверхности стекла при кипячении его в дистиллированной воде, 1 н. растворе H_2SO_4, 2 н. растворе $NaOH$ и др. По потерям все химико-лабораторные стекла делятся на 4 класса: ХУ-I – химически устойчивые I класса (потери в $NaOH$ – 60, в H_2SO_4 – 0,5, в воде – 2), ХУ-II – химически устойчивые II класса (соответственно 70, 1, 2), ТУ – термически устойчивые (90, 0,5 и 1,7), ТУК – термически устойчивое кварцевое стекло.

Разнообразие требований по химической и термической устойчивости стекол, вызванное различием условий их эксплуатации, обуславливает и разнообразие их составов. Промышленные химико-лабораторные стекла – это многокомпонентные силикатные стекла с пониженным содержанием оксидов щелочных металлов и присутствием в качестве стеклообразующих компонентов, помимо SiO_2, оксидов B_2O_3, Al_2O_3, а также TiO_2 и ZrO_2, повышающих химическую устойчивость стекла.

Химико-лабораторные стекла варят в ванных печах непрерывного действия производительностью 5–15 т/сут. Выработочная часть печей обычно отделена от варочной пережимом и лодочкой или соединена с ней протоком. Выработку изделий всех типов производят механизированным способом: трубки получают методом горизонтального вытягивания, тонкостенную посуду – на выдувных автоматах, толстостенные изделия – прессованием. Изделия из тугоплавких или специальных стекол, а также изделия сложной формы или выпускаемые в малых количествах вырабатываются ручным способом. После выработки изделия отжигают и направляют на дальнейшую обработку (отколка колпачка, оплавка края, формование носика, припайка трубок, притирка пробок и т.д.). Изготовление цилиндров, мензурок, мерных колб, бюреток и т.п. завершается их градуировкой, которую проводят травлением или при помощи клише.

Медицинское стекло включает аптекарскую посуду, ампулы и флаконы для расфасовки, шприцы и др. Важнейшее требование к этому виду стекла – высокая химическая устойчивость прежде всего к медицинским преппаратам, для упаковки которых они используются.

Медицинскую тару изготовляют по той же технологии, что и тару обычную или сортовые изделия. Выработку ампул и флаконов для антибиотиков ведут на горизонтальных или карусельных полуавтоматах. Отрезок стеклянной трубки последовательно проходит ряд позиций: резка при помощи горелок, развертка края, формование горла, запайка дна и другие операции в зависимости от вида изделий.

При изготовлении шприцов необходимо обеспечить строгое постоянство внутреннего диаметра трубки. Для этого применяют молирование трубок в электропечах. Трубки одевают на стальные стержни-калибры и создают внутри трубки вакуум. После разогрева и размягчения трубка вакуумом плотно прижимается к стержню.

6.7. Производство технического стекла

К техническим относят стекла и изделия из них, предназначенные для использования в той или иной отрасли техники и отличающиеся специфическим комплексом свойств. Ассортимент таких стекол очень разнообразен. Ряд из них, достаточно близких по составу и технологии к обычным видам стекла, уже рассмотрены ранее в разделе 6.3: листовые стекла со специальными свойствами, закаленное стекло, пеностекло, химико-лабораторное стекло. В то же время ряд разновидностей технического стекла и стеклоизделий по своему составу, технологии и соответственно свойствам существенно отличаются от стекла обычного. К ним относятся стекла: электровакуумное, светотехническое, многослойное, кварцевое, оптическое, а также стеклоизделия: трубы, стекловолокно, стеклопластики.

Электровакуумное стекло применяют для изготовления оболочек ламп накаливания, люминесцентных ламп, ламп высокоинтенсивных источников света, телевизионных кинескопов, электронно-лучевых трубок, оболочек радиоэлектронных ламп, припоечных стекол, компонентов резисторов и конденсаторов. В приборах оно выполняет функции конструкционного материала и рабочего элемента.

Большинство электровакуумных стекол относится к алюмоборосиликатной системе, которая характеризуется высокими технологическими и эксплуатационными свойствами – химической устойчивостью, механической прочностью, термостойкостью, диэлектрической способностью, хорошо сохраняет вакуум. Варьируя состав стекломассы за счет добавления ионов-модификаторов, добиваются необходимых ТКЛР, температурного интервала размягчения и других свойств. В составы стекол для кинескопов телевизоров вводят до 30 % PbO для поглощения рентгеновского излучения.

Исходя из специфики области их применения, к электровакуумным стеклам предъявляют особые требования по физико-химическим свойствам: диапазон изменения ТКЛР от $5 \cdot 10^{-7}$ до $(150–200) \cdot 10^{-7}$ °C^{-1}; достаточно широкий температурный интервал, в котором вязкость изменяется в пределах от 10^2 до 10^8 Па·с.; низкие значения диэлектрических потерь, устойчивость к электролизу; влагоустойчивость не ниже II гидролитического класса; устойчивость к парам щелочных металлов); низкая газопроницаемость при повышенных температурах.

Исходное сырье, требования к нему, способы подготовки шихты, режимы варки стекол и выработки изделий в производстве электровакуумных стекол определяются их назначением. Можно выделить два основных видов электровакуумных стекол, отличающихся технологией и объемом производства. К первому относятся стекла массового, многотоннажного производства (осветительные лампы, электронно-лучевые трубки, кинескопы). К сырью, применяемому при их производстве предъявляют общепринятые требования – недефицитности, стабильности состава. Варку стекол массового производства производят в обычных ванных печах непрерывного действия, для получения качественной стекломассы обязательно применяют бурление.

Формуют изделия выдуванием, прессованием, центробежным литьем. Выдувание применяют при производстве ламп. Формование кинескопов производят по частям – отдельно экран, конус и тубус (горловину). Экраны изготовляют прессованием, конусы – центробежным формованием, цилиндрическую горловину формуют вытягиванием. С конусом ее сваривают с помощью газовых горелок. Экран после механической обработки, нанесения люминофора и маски спаивают с конусом с помощью стеклоцемента.

Ко второму виду относят стекла, используемые в микроэлектронике. В этом случае расход стекла не превышает десятков или сотен килограммов в год. Для этих стекол требования к сырью полностью определяются требованиями к качеству готового стекла, поэтому применяют особо чистое сырье. Варку проводят в электрических печах прямого и косвенного нагрева, электрических гарнисажных и в вакуумных печах.

Светотехническое стекло служит для изготовления изделий, изменяющих световой поток, главным образом искусственных источников света. Его делят на три группы:

- *рассеивающие* – молочные, опаловые стекла и матированные, изготовляемые в виде различного рода электроосветительной арматуры; они смягчают свет ярких источников излучения и равномерно его распределяют;

- *призматические* – в виде линз, колпаков, применяемых для изменения направления светового потока, например при передаче светового сигнала на большие расстояния;
- *стекла с избирательным поглощением* (главным образом цветные), применяемые для качественного изменения светового потока, т.е полного или частичного поглощения отдельных участков спектра.

Форму и размеры устанавливают для большей части изделий в соответствии с чертежами заказчика и эталонными образцами. Кроме светотехнических характеристик, как правило, нормируют коэффициент преломления стекла, который в зависимости от его состава составляет или 1,51 или 1,48; светопропускание, которое для изделий из бесцветного стекла составляет на 1 см пути не менее 85%; термическую устойчивость (от 20 до 65°С и более).

Наиболее употребительные составы светотехнических стекол находятся в пределах (%-масс.): SiO_2 – 72–75; Al_2O_3 до 2; B_2O_3 до 5; CaO до 8: MgO до 4; K_2O до 4; Na_2O – 7–16. Исключение составляют красные, оранжевые и желтые стекла, окрашенные сульфо-селенидами кадмия, в состав которых входят 10–12% ZnO и соответственно меньшее количество SiO_2 (65–70%), а также молочные и опаловые стекла, содержащие также пониженное количество SiO_2 (55–65); до 12% Al_2O_3 и 3–7% фторидов, применяемых для глушения стекла.

В зависимости от вида светотехнического стекла, а главное, объема его производства используют ванные печи непрерывного или периодического действия, а также горшковые печи. Непрерывной механизированной выработкой на машинах вертикального вытягивания получают наиболее распространенные виды плоского листового стекла, сигнальное (красное, желтое и зеленое), а также молочное. Бесцветные светотехнические изделия (фары, рассеиватели и др.) при варке стекла в ванных печах непрерывного действия изготовляют на пресс-автоматах. Многие типы изделий вырабатывают вручную выдувным способом или прессованием.

Все изделия отжигают. Некоторые из них подвергают механической обработке (шлифование и др.).

Многослойное стекло (триплекс) относится к группе безопасных стекол. Оно предназначено для остекления транспортных средств. Изготовляют триплекс из листов простого или полированного стекла путем их склеивания эластичной прозрачной прокладкой – бутафольной органической пленкой, которая предотвращает разлетание осколков стекла при аварии.

Пленку очищают, моют, сушат, режут по заданному размеру. Стекло режут, моют, сушат. Затем укладывают пленку между двух

листов стекла, подпрессовывают, пропуская через несколько валков, установленных в нагревательных камерах, прессуют в автоклаве (давление – 1,82 МПа, температура 98–105°С) в течение 30 мин.

Кварцевое стекло практически состоит из только кремнезема. Его получают плавлением чистых природных или искусственных разновидностей кремнезема, синтетического диоксида кремния, а также путем молекулярной конденсации и последующего плавления аморфного SiO_2 из кремнеорганических соединений в газовом пламени или низкотемпературной плазме. Это стекло обладает уникальным комплексом физико-химических свойств: термостойкостью, огнеупорностью, химической и радиационной стойкостью, прозрачностью в широком диапазоне длин волн, высокоизоляционными свойствами и т.д.

Основные виды кварцевого стекла – прозрачное, техническое, оптическое, особо чистое, непрозрачное. Прозрачное техническое и оптическое стекло служит для изготовления разнообразной химической аппаратуры, изделий астрооптики, оболочек интенсивных источников света и т.д. Особо чистое стекло применяют для изготовления различной аппаратуры, используемой в полупроводниковой технике, а также оптических деталей со специальными свойствами. Из непрозрачного стекла выпускают крупногабаритную термостойкую кислотоупорную аппаратуру и емкости, изоляторы высокого напряжения, детали трубопроводов и арматуру и т.д.

Технология кварцевого стекла принципиально, начиная с используемого сырья, методов обогащения, получения расплава и кончая формованием, резко отличается от технологии многокомпонентных стекол. Это связано с высокой температурой плавления чистого кремнезема, высокой вязкостью расплава, невозможностью его осветления путем конвекции и механического перемешивания, а также сильным испарением расплава при повышении температуры. Поэтому способы получения прозрачного кварцевого стекла основаны на том, чтобы не допустить образования пузырей в расплаве. Для этого применяют особое сырье и специальные методы плавки, связанные с вакуумом и повышенным давлением, используют высокотемпературные электрические, газовые и плазменные печи сложной конструкции.

Прозрачное техническое и оптическое стекло получают двумя принципиально различными способами – вакуум-компрессионным и газопламенным. Сырьем служит горный хрусталь, искусственные кристаллы кварца, из которых после дробления и кислотной обработки получают крупку размером 0,1–0,4 мм, содержащую не менее 99,99 (мас.%) SiO_2.

Вакуум-компрессионный способ заключается в том, что плавку ведут в замкнутом пространстве сначала в вакууме с целью откачки воздуха и других газов из промежутков между зернами, а после образования расплава вакуум заменяют избыточным давлением, что способствует сжатию газовых пузырей и растворению их в расплаве. Плавку проводят в электрических печах – тигельных индукционных или стержневых печах сопротивления.

Газопламенный способ заключается в том, что кварцевую крупку подают в факел водородно-кислородной горелки, в котором она нагревается, затем падает на поверхность стекла и прилипает к ней. На поверхности стекла зерна нагреваются до температуры плавления, плавятся, превращаясь в капли, которые сливаются между собой и с массой стекла, постепенно образуя блок прозрачного кварцевого стекла.

Для особо чистого кварцевого стекла разработаны принципиально новые методы получения. Сущность метода высокотемпературного парофазного синтеза заключается в том, что парогазовую смесь, состоящую из паров тетрахлорида кремния и осушенного кислорода, подают в факел водородно-кислородной горелки. Факел пламени является одновременно источником теплоты и реакционной зоной процесса, в которой образуются пары воды при сгорании водорода в кислороде и протекает реакция гидролиза

$$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HCl.$$

В результате образуются линейные молекулы $-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$, которые полимеризуются и конденсируются в мельчайшие частицы, осаждаются на подложке из кварцевого стекла и затем расплавляются с образованием монолитного блока.

Другой метод – плазмохимический синтез – основан на прямом окислении тетрахлорида кремния в кислородной низкотемпературной плазме:

$$SiCl_4 + O_2 = SiO_2 + 2Cl_2.$$

Парогазовую смесь подают в факел низкотемпературной кислородной плазмы. Образующийся тонкодисперсный диоксид кремния конденсируется и плавится на подложке, формируя блок кварцевого стекла.

Непрозрачное кварцевое стекло представляет собой белое вещество, непрозрачность которого обусловлена наличием в нем множества мелких газовых пузырей, рассеивающих свет.

Сырьем для производства служат высококачественные кварцевые пески или жильный кварц с размером зерен 0,2–35 мм. Заготовки наплавляют в электрических печах сопротивления с графи-

товыми стержнями. Масса наплавляемой заготовки в одностержневых печах достигает 100–150 кг на 1 м длины, а в многостержневых печах наплавляют блоки длиной до 2 м и массой до 2000 кг.

Кварцоидное стекло – это стеклооптический материал, получаемый из щелочно-боросиликатных стекол путем их обработки в растворах кислот и щелочей. По структуре – это пористое стекло, перспективное в использовании как кварцоидная матрица при получении композиционных материалов.

ОПТИЧЕСКОЕ СТЕКЛО

Из оптического стекла изготавливают детали различных оптических приборов, которые могут пропускать, отклонять или преломлять световые лучи в точно определенных направлениях с наименьшим светопоглощением.

По химическому составу оптические стекла разделяются на две группы: ***кроны***, не содержащие или содержащие небольшие количества оксида свинца, и ***флинты*** с высоким содержанием оксида свинца. К оптическим стеклам предъявляют особые требования по химической и физической однородности, кроме того, они должны обладать строго нормированными оптическими свойствами: показателем преломления для различных длин волн, коэффициентом дисперсии и прозрачностью. Показатели преломления разных марок оптических стекол составляют 1,74–2,04, а коэффициенты дисперсии – от 18 до 70. Коэффициент светопоглощения допускается от 0,002 до 0,02 на 1 см хода луча.

Оптическое стекло выпускают в виде заготовок, имеющих форму готовых линз, призм, а также в виде стандартных блоков и плиток. Изготовление заготовок включает приготовление шихты, варку стекла, разделку и тонкий отжиг. Ввиду особых требований к светопропусканию оптических стекол для их варки, кроме песка и кварца, применяют химически чистые материалы. Взвешивание производят на особо точных весах, обратный бой вводят в количестве 30–35 %. Варку стекла ведут периодическим методом в регенеративных одно- и двухгоршковых печах или непрерывным методом в ванных печах объемом до нескольких десятков кубических метров. Для варки особо ответственных видов стекол применяют электрические печи (тигельные высокочастотные) или ванные печи сопротивления. Для повышения однородности стекломассы и интенсификации осветления применяют бурление стекломассы сырой деревянной чуркой или механическое перемешивание керамической лопастной мешалкой.

Из сваренного в горшках оптического стекла получают заготовки – прямоугольные куски (плитки) или изделия (прессовки). При изготовлении наиболее ответственных изделий стекло в течение 8–10 дней охлаждают вместе с горшком, который тщательно теплоизолируют. Остывшее стекло разбивают на куски и сортируют, обычно только 40–60 % стекла оказываются годными для последующей переработки. Крупные заготовки получают отливкой, при этом всю стекломассу выливают в одну разборную форму вместе с которой отжигают в камерной печи. Выработка стекол из ванных печей производится непрерывно в виде плитки, дрота или прессованием готовых деталей.

Тонкий отжиг проводят с целью получения высокой степени структурной однородности, обеспечения заданного уровня оптических характеристик. В оптическом стекле не допускаются остаточные напряжения свыше 50 ммк/см. Тонкий отжиг идет более медленно, чем обычный, и требует точного регулирования температурного режима. Для отжига используют электрические камерные печи периодического действия, которые оснащены хорошей теплоизоляцией и устройствами для автоматического регулирования температуры. После отжига каждую заготовку контролируют на соответствие техническим условиям: проверяют показатель преломления, среднюю дисперсию, пузырность и свилистость стекла, а также внешние пороки (поверхностные включения, посечки, выколки, вмятины и др.).

ПРОИЗВОДСТВО СТЕКЛЯННЫХ ТРУБ

Стеклянные трубы изготовляют из стекол самых разнообразных составов – боросиликатных, бариевых, свинцовых и др. Они имеют различный диаметр – от капилляров до толстостенных труб диаметром 150 мм и более. Стекло для производства труб варят в ванных печах непрерывного действия при температуре 1530–1550°С. Производят их в основном двумя способами – горизонтальным вытягиванием (для труб диаметром до 50 мм) и вертикальным безлодочным вытягиванием (для труб диаметром более 50 мм).

При вытягивании труб основной рабочий формующий орган – мундштук, представляет собой огнеупорный наконечник, насаженный на трубу из жаропрочной стали. Мундштук расположен в наклонном положении в специальной нагревательной камере, пристроенной к бассейну ванной печи. Мундштук вращается вокруг своей оси, а через стальную трубу в него можно подавать сжатый воздух. Жидкая стекломасса поступает из бассейна ванной печи по желобу в виде тонкой струи на внешнюю поверхность медленно вращающегося вокруг своей оси мундштука, обволакивает поверхность формующего органа ровным слоем и, стекая с его нижнего конца, подхватывается тянульной машиной,

снабженной приспособлением для отрезания трубок по длине. Подаваемый через отверстие мундштука сжатый воздух препятствует деформированию трубки от собственной массы. Между камерой, в которой находится мундштук, и тянульной машиной расположен длинный и открытый сверху канал, по которому тянется трубка, и где происходит ее отжиг. Производительность установок горизонтального вытягивания 6–10 т/сут.

Более производительны установки вертикально-горизонтального вытягивания трубок (рис. 6.15), в которых формование трубки осуществляется на мундштуке, установленном вертикально. Будучи еще пластичной, трубка перегибается и по горизонтальному конвейеру поступает к тянульной машине.

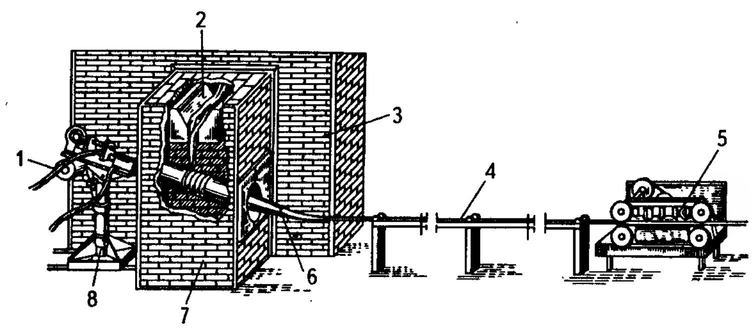


Рис. 6.15. Производство стеклянных трубок способом горизонтального вытягивания: 1 – мундштук; 2 – лоток; 3 – выработочная часть печи; 4 – роликовый конвейер; 5 – тянульная машина; 6 – сформованная стекольная трубка; 7 – формовочная камера; 8 – вращающийся шамотный мундштук

Установка для вертикального вытягивания труб аналогична машине ВВС — вертикального вытягивания листового стекла. Важными элементами установки являются мощный кольцевой холодильник для охлаждения луковицы стекломассы и формуемой трубы, а также вертикальная шахта. Труба вытягивается со свободной поверхности стекломассы и отжигается в шахте машины.

Стеклянные трубы можно использовать в вакуумных, безнапорных и напорных (до 0,6 МПа) сетях. Они получили широкое распространение в пищевой, фармацевтической, химической и других отраслях промышленности для транспортирования агрессивных жидкостей. Трубопроводы из стекла прозрачны, гигиеничны и имеют гладкую поверхность, что уменьшает сопротивление перемещаемым в них жидкостям.

ПРОИЗВОДСТВО СТЕКЛОВОЛОКНА И СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Свойства стекломассы позволяют получать из нее и волокнистые изделия. Известно два основных способа производства стеклянного волокна: из расплавленного стекла вытягиванием нитей или раздувом струи стекломассы. В первом случае получают непрерывное стекловолокно длиной до 20 км, во втором — штапельное — длиной до 50 см. Диаметр непрерывного стекловолокна колеблется от 3 до 100 мкм, штапельного волокна от 0,2 до 20 мкм. Изделия из непрерывного волокна по внешнему виду напоминают натуральный или искусственный шелк, а из штапельного — хлопок или шерсть.

Химический состав стеклянных волокон зависит от области применения и способов формования. Процесс формования непрерывного стеклянного волокна предъявляет к стеклу следующие требования: интервал вязкостей, в котором устойчиво протекает формование волокна, составляет 10^2–10^3 Па·с; верхний предел кристаллизации стекла должен быть ниже температур, соответствующих рабочему интервалу вязкости; стекло должно обладать малой скоростью кристаллизации.

Для производства стекловолокна применимы стекла с температурой ликвидуса на 30–50 °С ниже температуры его формования, поэтому составы стекол отличаются от известных рецептур «массивных» стекол. Все известные составы стекол можно классифицировать на 5 типов по основным эксплуатационным свойствам: Е (электроизоляционного назначения), С (химически устойчивые), А (тепло-звукоизоляция), высокопрочные, высокотемпературостойкие. В основном это алюмоборосиликатные, натриевокальциевоалюмоборосиликатные, натриевокальциевосиликатные с содержанием щелочных оксидов от 0,5 до 10 %, а также кварцевые, высококремнеземистые и др.

Для варки стекол применяют горшковые, ванные печи непрерывного действия, пламенные печи прямого нагрева и электрические стекловаренные печи. Температуры варки 1600 °С и выше, для достижения высокой степени гомогенизации применяют принудительное перемешивание стекломассы.

Способы выработки стеклянного волокна классифицируют по двум основным принципам его формования: вытягивание непрерывного волокна из расплавленной стекломассы и разделение струи расплавленного стекла, потоком пара или воздуха с получением штапельных волокон. Каждый из этих методов может быть одно- или двухстадийным.

При двухстадийном процессе непрерывное стеклянное волокно вырабатывают из стеклоплавильных печей, питаемых стеклянными шариками. Технология включает следующие процессы: стекловарение, формирование стеклянных шариков, подготовка и подача их в стеклоплавильный сосуд, плавление шариков и подготовка

к формованию через фильеры. Далее происходит заправка грубых волокон, нанесение на них замасливателя и соединение в нить, которая подвергается раскладке и намотке на бобину.

Замасливание волокон для формирования их в нить осуществляется на роликовых, валковых и ленточных замасливающих устройствах. В состав замасливателя входят растворители (дистиллированная вода, органические вещества), клеящие вещества (поливиниловый спирт, латексы, парафин, крахмал, желатин и др.) и пластификаторы (различные масла, триэтаноламин, триэтиленгликоль и др.).

При одностадийной технологии (рис. 6.16) поток стекла в фидере стекловаренной печи распределяют по отдельным фильерным питателям. Число волокон, получаемых с одного стеклоформующего устройства, зависит от назначения стеклянной нити для различных видов текстильных материалов (тканых и нетканых) – от 100–800 и более. Для интенсификации охлаждения стекломассы при формовании волокна применяют охлаждающие устройства: подфильерные холодильники и различные дутьевые устройства.

Стекловолокно отличается большой прочностью на разрыв, высоким модулем упругости, малой гигроскопичностью, улучшенными диэлектрическими свойствами, влаго- и химстойкостью. Непрерывное стеклянное волокно служит для изготовления стеклотканей и стеклопластиков.

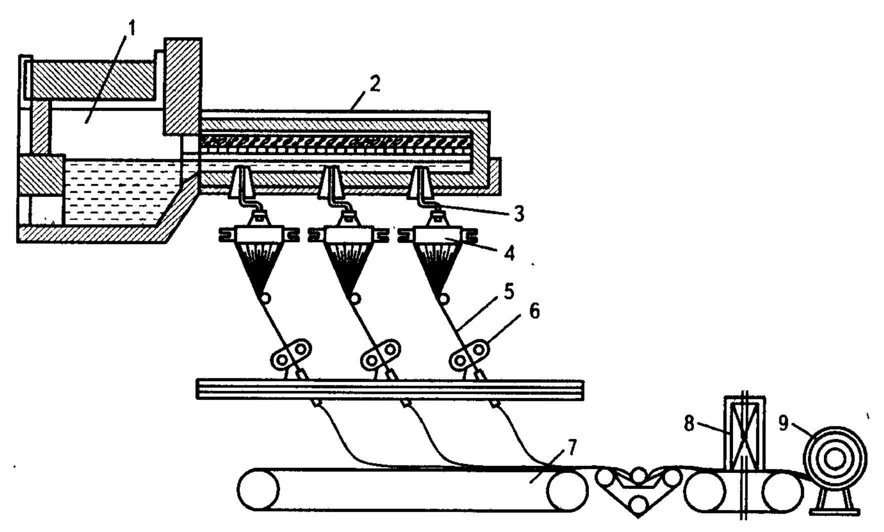


Рис. 6.16. Схема установки для получения стекловолокна одностадийным способом: 1 – стекловаренная печь; 2 – фидер; 3 – струйная трубка; 4 – фильерный питатель; 5 – нить; 6 – вытяжные валки; 7 – конвейер; 8 – сушильная камера; 9 – стеклянный холст

Штапельное стекловолокно получают методом вертикального раздува паром или воздухом. Стекломасса из стекловаренной ванной печи поступает в питатели, откуда вытекает в виде струй диаметром 2–7 мм. По окружности окна питателя установлены дутьевые устройства, в которые подается пар или сжатый воздух под давлением 0,6–1,0 МПа. Под действием его струи стекла расщепляются на короткие волокна, которые попадают в потоке струи (пара) в вертикальную камеру волокнообразования. В камере разбрызгивают фенолформальдегидную смолу (10% от массы волокна). Смола покрывает волокна тончайшим слоем, придает им эластичность и химическую устойчивость. Волокна равномерно оседают на сетчатый транспортер. Непрерывная стекловолокнистая лента поступает в камеру полимеризации, нагревается до 170°С. Смола склеивает волокна и делает ленту полужесткой. Ленту толщиной 30–50 м режут на маты заданных размеров. Стекловолокнистые плиты – эффективный теплоизоляционный материал.

Стеклопластики – композиционные материалы, составляющими которых являются стекловолокнистый наполнитель с диаметром волокна 0,1–300 мкм (непрерывное штапельное волокно, жгуты или холсты из рубленых или непрерывных стеклянных нитей, стеклоткань) и связующее синтетические смолы (полиэфирные, эпоксидные, фенольные и др.). Для повышения вязкости полимерного связующего, уменьшения усадки, придания отвержденным композициям жесткости и твердости в состав стеклопластиков вводят инертные наполнители (каолин, тальк, слюда).

В строительстве получили применение листовые материалы – стеклотекстолиты, анизотропные стеклопластики типа СВАМ (на основе ориентированного стекловолокна), светопропускающие листы на основе рубленого стекловолокна, купола и оболочки, а также погонажные изделия (плинтусы, наличники и др.).

Стеклопластики получают прессованием стекловолокна в виде тканей и нетканых материалов, пропитанных синтетическими смолами. Листовой плоский стеклопластик производят на конвейерных линиях. На лист целлофана наносят связующее. Стекложгут рубят в машине, равномерно распределяют на целлофане слоем толщиной 1 мм и закрывают сверху еще одним листом целлофана. Формуемая лента прокатывается валками в камере желатинизации и поступает в полимеризационную камеру, обогреваемую паром. По выходе из камеры стеклопластик охлаждается, целофан удаляется и изделия разрезают по шаблону.

Для стеклопластиков характерны высокая механическая прочность, легкость, низкая теплопроводность, стойкость к ударным воздействиям, антикоррозионная стойкость. К недостаткам стеклопластиков относятся: склонность некоторых из них к старению

и пониженная долговечность при эксплуатации в суровых климатических условиях.

6.8. Производство ситаллов и шлакоситаллов

Вещество в стеклообразном состоянии метастабильно и при нагревании стремиться перейти в термодинамически устойчивое, кристаллическое состояние. Возникающие в стекле при самопроизвольной кристаллизации кристаллы – инородные включения – портят внешний вид изделий, снижают их механическую прочность и термостойкость. Однако при направленной кристаллизации можно так подобрать ее условия и состав массы так, что полученный материал приобретает высокую прочность, огнеупорность и термостойкость. На этой основе базируется получение одного из самых современных материалов – ситаллов. Так называют искусственные поликристаллические материалы, получаемые направленной кристаллизацией стекол соответствующего химического состава и обладающих более высокими по сравнению со стеклом физико-техническими свойствами.

Процесс превращения стекла в ситалл происходит в две стадии. Сначала в стекле образуются центры кристаллизации (стадия *зародышеобразования*), а затем на этих центрах растут кристаллы разного размера (стадия *роста кристаллов*).

Зародышеобразование. Различают два основных механизма образования центров кристаллизации: гомогенный – самопроизвольное зародышеобразование и гетерогенный – появление зародышей в результате внесения посторонних частиц извне. Образование зародышей по гомогенному механизму связано с особым состоянием охлаждаемой жидкости, когда возрастает вероятность возникновения микроскопических сгустков молекул – флуктуаций. Эти флуктуации плотности могут давать сочетания молекул, способные стать зародышами новой фазы. Химический состав кристаллов в этом случае будет идентичен составу центров кристаллизации. Работа образования зародышей в значительной степени зависит от поверхностного натяжения на границе зародыш – жидкость, поэтому существенное значение имеют добавки, влияющие на поверхностное натяжение. По гетерогенному механизму зародышем в процессе кристаллизации становится инородная частица, внесенная извне, условием образования новой поверхности в этом случае будет смачивание расплавом посторонней частицы. Химический состав кристаллов в этом случае будет отличаться от состава центров кристаллизации.

Рост кристаллов – чисто диффузионный процесс, за счет которого идет перестройка структуры. Для получения ситаллов необходимо выбрать соответствующий состав стекла; сварить его и провести специальную термическую обработку. Назначение термической обработки состоит в том, чтобы она обеспечила, во-первых, образование максимального числа центров кристаллизации; во-вторых, необходимую степень закристаллизованности и, в третьих, заданный фазовый состав ситалла. Таким образом достигается мелкозернистость структуры, полное превращение стекла в поликристаллический материал.

Исходя из установленных Г. Тамманом закономерностей при выборе режима фиксируются две температуры, одна из которых отвечает максимуму образования центров кристаллизации, другая – максимуму линейной скорости роста кристаллов. Схема (рис. 6.17) позволяет установить связь образования центров кристаллизации (ЧЦК) и линейной скорости кристаллизации (ЛСК) с графиком режима термообработки. Процесс кристаллизации может быть осуществлен как при охлаждении расплава, так и при нагревании отвердевшего стекла. Решающее значение имеют нахождение оптимальной температуры первой и второй выдержки на кривой термической обработки и длительность выдержки при этих температурах.

Таким образом, сущность направленной кристаллизации стекла состоит во внесении в стекломассу добавок-катализаторов, интенсифицирующих процесс кристаллизации и обеспечивающих получение во всем объеме материала тонкокристаллической структуры, а также создании соответствующих температурных условий,

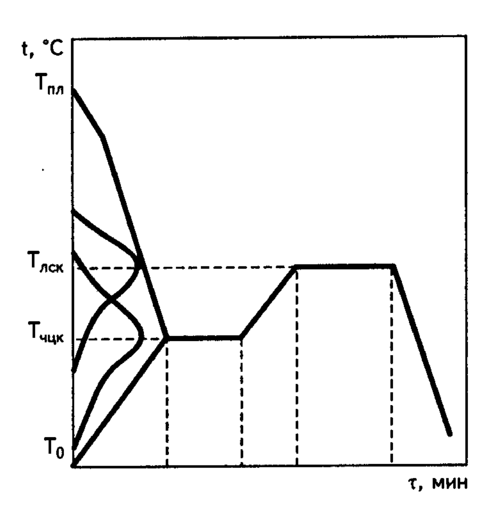


Рис. 6.17. Схема режима термической обработки стекла при его превращении в ситалл

обеспечивающих как появление зародышей, так и рост кристаллов, т.е. термообработке по заданному режиму. В результате достигается равномерная кристаллизация стекла по всему объему, обеспечиваются заданные размеры кристаллов и их состав. Такой тип кристаллизации называют катализированная гетерогенная кристаллизация.

При выборе катализаторов кристаллизации к ним предъявляют следующие требования:

- неограниченная растворимость в стекле при температурах варки и выработки и ограниченная растворимость при температуре размягчения и ниже;
- низкая энергия активации при образовании центров кристаллизации из расплава в области пониженных температур;
- повышенная скорость диффузии ионов или атомов катализатора при низких температурах по сравнению с основными компонентами стекла;
- низкая поверхностная энергия стекла для обеспечения смачиваемости кристалла стеклом;
- близость параметров кристаллической решетки катализатора и выделяющейся кристаллической фазы (различие не должно превышать 10–15 %).

В качестве катализаторов кристаллизации применяют металлы (Au, Ag, Pb, Cu), оксиды (TiO_2, Cr_2O_3, $FeO + Fe_2O_3$, ZnO, MnO, P_2O_5), сульфиды (FeS, MnS, ZnS), фторидные соединения (CaF_2, Na_3AlF_6, Na_2SiF_6) и комбинации из них.

В высокотемпературном расплаве стекломассы катализатор растворяется полностью и такой расплав можно достаточно быстро охладить без кристаллизации. Затем готовое изделие подвергают дополнительной тепловой обработке – нагреву и выдержке в определенном интервале температур. Дополнительная термическая обработка в области относительно низких температур приводит к выделению микрокристаллов каталитической добавки из-за ограниченной растворимости в стекле. Выделившиеся микрокристаллы выполняют роль центров кристаллизации, на которых идет рост кристаллической фазы. Температурные условия, обеспечивающие наибольшую скорость выделения центров кристаллизации и роста кристаллов, могут не совпадать. Это определяется на кривых Таммана. Соответственно и термообработку ведут или в одну или две стадии (например при 740–750 и 950–1000°С) (см. рис. 6.17). Длительность выдержки на каждой стадии 1–2 ч.

Для производства ситаллов используют несколько видоизмененную технологию стекольного производства, которая включает следующие основные этапы: подготовка сырьевых материалов, составление шихты, варка стекла, формование изделий, отжиг изделий, кристаллизация. Кристаллизацию можно осуществлять сразу за формованием, минуя отжиг.

Состав стекла должен быть подобран таким образом, чтобы в нем не содержались в значительном количестве компоненты, способные образовать с каталитической добавкой легколетучие соединения.

Варку ситалловых стекол можно осуществлять в горшковых и ванных печах. Температура варки зависит от состава стекла и может изменяться от 1300 до 1700 ^{0}С. Варка стекол с летучими катализаторами (фториды, сульфиды, некоторые оксиды) должна проходить при умеренно высоких температурах (для снижения потерь летучих компонентов).

Выбор способа формования определяется «длиной» стекла.

Большинство ситаллизирующихся стекол – короткие. Наиболее распространенные способы их формования – литье (в том числе и центробежное), прессование, прокат. Литье и прессование изделий осуществляют в области высоких температур, что позволяет разделить во времени процессы формования и кристаллизации. В соответствии с заданным фазовым составом, размером кристаллов и другими параметрами подбирают режим термообработки.

В некоторых случаях для получения ситаллов применяют керамическую технологию («порошковый метод») по схеме: подготовка сырьевых материалов, получение шихты, варка стекла, гранулирование, измельчение стекла в порошок, получение пластичной композиции – шликера (стекло + связка), формование изделий, спекание и кристаллизация. Такая схема менее совершенна, так как получаемые изделия всегда имеют некоторую пористость. Она используется в основном при получении деталей сложной формы.

Все известные ситаллы можно условно подразделить на две группы: технические ситаллы и ситаллы на основе промышленных отходов и горных пород.

Технические ситаллы включают все искусственные композиции, получаемые на основе смесей разных соединений элементов. Наибольшее распространение из них получили сподуменовые ситаллы (система $Li_2O–Al_2O_3–SiO_2$).В качестве катализатора кристаллизации используют TiO_2 в количестве 4–6 %. Термообработка при кристаллизации двухступенчатая: первая ступень при температуре 700–900 ^{0}С в течение 2 ч, вторая – при 1000–1500 ^{0}С с выдержкой 2–4 ч. В сподуменовых ситаллах могут выделяться кристаллические соединения типа кварцеподобных твердых растворов, спо-

думена ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), эвкриптита ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), рутила ($TiO_2$). В зависимости от соотношения этих фаз, одни из которых имеют отрицательный температурный коэффициент линейного расширения (эвкриптит), другие — положительный (сподумен, твердые растворы) образуется ситалл с низким положительным, нулевым и даже отрицательным ТКЛР. Такие ситаллы не чувствительны к тепловому удару, их можно нагревать и охлаждать с любой скоростью. Ситаллы этого типа вследствие уникальных тепловых свойств находят применение во всех областях техники, где требуется высокая стойкость или полная нечувствительность к тепловому удару и пониженная тепловая деформируемость констукционных элементов (термостойкие трубы, астрооптика, ракетная техника и др.).

Кордиеритовые ситаллы по составу относятся к системе MgO–Al_2O_3–SiO_2. Катализатором кристаллизации обычно служит добавка TiO_2 в количестве 9–11 %. Режим термообработки может быть одноступенчатым при 1250 – 1300 °С с выдержкой 1–16 ч. В зависимости от состава и режима термообработки в составе выделяющихся кристалических фаз могут преобладать кордиерит ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), сапфирин ($4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), рутил ($TiO_2$), алюмотитанаты магния, твердые растворы на основе β-кварца. Кордиеритовые ситаллы не содержат щелочных компонентов и обладают хорошими диэлектрическими свойствами. Из-за низкого значения ТКЛР кордиеритовые ситаллы отличаются высокой термостойкостью, кроме того они являются более прочными, чем сподуменовые. Кордиеритовые ситаллы применяют в качестве дешевых, термостойких, прочных диэлектриков в разных конструкциях (изоляторах, электронной аппаратуре, бытовой посуде и др.).

Прозрачные ситаллы. Непременным условием прозрачности ситаллов является малый размер кристаллов (не более длины полуволны видимого света) и близость показателей преломления кристаллов и стекла. По внешнему виду эти ситаллы сходны с листовым стеклом. Различают ситаллы прозрачные в видимой и в инфракрасной частях спектра.

Ситаллы, прозрачные в видимой области спектра, могут иметь разный состав (сподуменовый, кордиеритовый и др). Они обладают малым или отрицательным температурным коэффициентом расширения, поэтому нечувствительны к тепловым ударам, и выступают в роли заменителей кварцевого стекла, например, в астрооптике.

Ситаллы, прозрачные в инфракрасной части спектра, получены на основе кальцийалюминатных стекол. Их используют в инфракрасной технике (фотографирование в темноте, измерение температуры нагретых тел на расстоянии, земная и космическая связь и др.).

Фотоситаллы — это ситаллы, полученные из светочувствительных стекол. Такие стекла содержат добавки, способные в результате облучения и термообработки вызвать в стекле избирательную или сплошную кристаллизацию. Для получения фотоситаллов используют литийалюмосиликатные стекла с фоточувствительной добавкой AgCl, которая при облучении ультрафиолетовым светом образует коллоидные частицы металла, катализирующие кристаллизацию силикатов. Фотоситаллы применяют для изготовления панелей со сквозными отверстиями в качестве подложек микросхем.

Группа ситаллов на основе промышленных отходов и горных пород состоит в основном из шлакоситаллов и петроситаллов.

Шлакоситаллы впервые в мире получены в СССР в 1954 г. на кафедре технологии стекла и ситаллов МХТИ им. Д.И.Менделеева. Принципиально шлакоситалл не отличается от ситалла технического, поскольку для получения используют те же методы. Особое место шлакоситаллов определяется масштабами его производства и дешевизной материала. Шлаковые ситаллы изготовляют из отходов промышленности с добавкой кварцевого песка и небольшого количества других компонентов.

Производство шлакоситалла включает в себя два основных этапа: получение стекла на основе шлака и изготовление из него изделий, а затем термическая обработка последних с целью получения стеклокристаллического материала. Для составления шихты используют металлургический доменный шлак (50–60 масс %), кварцевый песок (20–40 масс %), глину (до 11,5 масс %), сульфат натрия (4–6 масс %). В качестве катализаторов кристализации применяют сульфиды металлов, фториды, фосфаты, оксиды хрома, диоксид титана (0,5–10,0 масс %).

Шлакоситаллы получают черного и белого цвета. Окраску регулируют за счет выделения в стекле различных сульфидов металлов. Сульфиды железа и марганца окрашивают шлакоситалл в черный цвет. Для получения белого шлакоситалла в стекла вводят оксид цинка, который взаимодействует с окрашенными сульфидами тяжелых металлов с образованием сульфида цинка белого цвета.

Конвейерный способ производства листового шлакоситалла методом непрерывного проката освоен на Константиновском заводе «Автостекло» (Украина). Варку стекла осуществляют в ванных печах непрерывного действия при температуре 1480 °С. Для уменьшения улетучивания серы, фтора, оксида цинка в зоне варки поддерживают восстановительную среду. Скорость проката ленты составляет 60–120 п·м/ч при ширине ленты 1200–3000 мм

и толщине 8–20 мм. После проката лента попадает в туннельную печь-кристаллизатор, обогреваемую газом или электричеством. Термообработку ленты осуществляют в две стадии при 700 °С – 1 ч и затем 900 °С – 1 ч.

Благодаря тонкокристаллической структуре и высокому (60–70 %) содержанию кристаллической фазы шлакоситалл обладает ценными физико-техническими свойствами – высокой механической прочностью, повышенной химической и термической стойкостью, износоустойчивостью, что делает этот материал перспективным для применения в различных областях народного хозяйства. Его используют в гражданском и промышленном строительстве для покрытия полов, облицовки стен бытовых и заводских помещений, сооружения кровель, лестничных маршей и др. Целесообразно применение шлакоситалла в химической промышленности для футеровки емкостей с агрессивными растворами кислот, солей.

Золоситаллы. На тепловых электростанциях, сжигающих твердое топливо, образуется огромное количество золы и шлаков, которые по своему химическому составу близки к составам малощелочных высокоглиноземистых железосодержащих силикатных стекол. При корректировке исходных смесей различными добавками (кварцевый песок, доломит и др.) получают золоситаллы, отличающиеся повышенными показателями термической стойкости, прочности, химической устойчивости.

Петроситаллы. Производство литых изделий из плавленых горных пород широко распространено во всех промышленно развитых странах. Материалы, получаемые методом каменного литья, имеют высокие механические и химические свойства. Использование метода направленной кристаллизации в технологии камнелитейного производства позволяет улучшить полезные свойства этих изделий. На основе различных горных пород – изверженных (базальт, диабаз, гранит, нефелиновый сиенит и др.), осадочных (пески, глины, мергели, каолины и др.) и метаморфических (гнейсы, сланцы, мраморы, серпентиниты и др.) получены закристаллизованные материалы – петроситаллы. Петроситаллы обладают меньшей пористостью, более мелкозернистой структурой, повышенной механической прочностью, кислото- и щелочеустойчивостью по сравнению с изделиями каменнолитейного производства, что позволяет расширить области их использования.

7. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

При проектировании, строительстве и эксплуатации новых и реконструкции действующих предприятий по производству силикатных материалов и изделий необходимо руководствоваться «Общими правилами по технике безопасности и промышленной санитарии для предприятий промышленности строительных материалов».

Неблагоприятные условия труда могут быть в основном обусловлены повышенной концентрацией пыли или влаги в помещении; недостаточной тепловой изоляцией обжиговых агрегатов; ненадежным ограждением вращающихся частей механизмов и др.

Основные требования по технике безопасности при производстве всех видов силикатных материалов едины. Все вращающиеся части приводов и других механизмов должны быть надежно ограждены, токопроводящие части изолированы, а металлические – заземлены на случай повреждения изоляции. Звуковая и световая сигнализация должна предупреждать о пуске любого оборудования, а также о неисправностях или аварийных ситуациях.

Обслуживание дробильных установок производится в соответствии с инструкцией, утвержденной руководством предприятия. Ремонт дробилок можно производить только после их остановки, отключения тока и принятия мер, исключающих возможность включения их другими лицами. В процессе работы дробилки запрещается проталкивать и извлекать куски, очищать от налипшего материала, а также находиться на решетке, регулировать зев дробилки, подтягивать регулирующие пружины.

При обслуживании помольных установок также руководствуются рядом специальных правил, обеспечивающих безопасность работы. Пускать мельницу разрешается только при отсутствии людей внутри ограждения опасной зоны. Во время работы запрещается находиться под мельницей, смазывать и чистить вращаю-

щиеся детали, заходить за специальные ограждения. Мельницы сухого помола должны находиться под разряжением. Перед началом работ на корпусе и внутри мельницы необходимо обесточить привод. Внутренние работы производят, используя только низковольтное освещение.

При изготовлении отдельных видов материалов и изделий требуются дополнительные меры по обеспечению безопасности проведения работ и защите здоровья людей.

При производстве железобетонных изделий особое значение имеет соблюдение правил техники безопасности при натяжении арматуры. Перед началом работы проверяют надежность закрепления концов арматуры в натягивающих устройствах. Категорически запрещается становиться на натягиваемую арматуру. На участках, где проходит проволока, находящаяся под натяжением, устанавливают защитные ограждения высотой 1,8 м из металлической сетки. При натяжении на бетон стержней запрещается рабочим находиться в зонах, расположенным по торцам конструкции. Проходы, расположенные поперек конструкции, на время натяжения рабочей арматуры должны быть ограждены.

Вибрация, возникающая при формовании изделий с применением виброуплотнения, может вредно отражаться на здоровье рабочих. Систематическое воздействие на организм человека вибрации вызывает так называемую виброболезнь с поражением центральной нервной системы и желез внутренней секреции. Особенно вредно действие общей вибрации, воспринимаемой всем телом. По санитарно-техническим нормам предельно допустимые значения амплитуды колебаний на рабочих местах при общей вибрации составляют 0,003–0,007 мм, а при местной 0,3–0,15 мм. Необходимо принимать меры, снижающие вибрацию рабочих мест до нормы, безопасной для здоровья работающих. Обслуживающему персоналу запрещается находиться на виброплощадке во время ее работы.

На предприятиях асбестоцементной промышленности особую опасность представляет выделение силикатсодержащей пыли. В местах подачи вагонов с асбестом, а также при погрузке готовой продукции сооружаются специальные тамбуры, закрывающиеся после введения в них вагонов. Внедряется оборудование для приема, рыхления и подачи асбеста в брикетах массой 400–500 кг.

Агрегатами повышенной опасности являются тепловые установки. Обслуживающий персонал допускается к работе только после проверки знаний правил их эксплуатации. Сушильные установки должны, как правило, работать под разрежением. При загрузке и выгрузке материала особое внимание нужно обращать на то, чтобы продукты горения не попадали в цех через открытые двери тоннелей. Сушильные цеха оборудуют приточно-вытяжной вентиляцией.

Особое внимание должно быть уделено технике безопасности и противопожарной технике при обслуживании углепомольных установок, поскольку угольная пыль взрыво- и пожароопасна. Установки по приготовлению угольной пыли должны работать под разрежением. Все системы установок снабжают предохранительными клапанами-патрубками, выведенными наружу и закрытыми крышками из асбестоцементных листов. В случае взрыва эти клапаны срываются и газы выбрасываются из системы без ее разрушения.

Все производственные источники теплоты (корпуса агрегатов, теплопроводы и др.) должны быть обеспечены устройствами и приспособлениями, резко ограничивающими выделение конвекционной и лучистой теплоты в рабочем помещении.

С целью снижения температуры в цехах разрабатываются и внедряются эффективные системы вентиляции, устанавливаются устройства для воздушной обдувки рабочих мест.

Особого внимания требует эксплуатация автоклавов. Перед началом работы их нужно проверять в соответствии с «Правилами устройства, установки и освидетельствования сосудов, работающих под давлением». Они должны быть снабжены предохранительными клапанами и манометрами с нанесенной на циферблат красной чертой, обозначающей максимально допустимое рабочее давление. Особенно строго необходимо следить за исправностью болтов и гаек крышки. При неисправности хотя бы одной детали подавать пар в автоклав запрещается.

8. ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Силикатная промышленность перерабатывает огромные объемы различных видов твердого сырья, использует многие тысячи кубометров воды. Часть перерабатываемого сырья и воды в процессе производства попадает в виде отходов в помещения цехов и в окружающую среду, негативно действуя на условия труда работающих, повышая экологическую напряженность в районе размещения заводов. Предприятия силикатной промышленности требуют повышенного внимания со стороны экологов. Радикальный путь, обеспечивающий охрану природы, – создание малоотходных и безотходных технологий. Эта задача решается по нескольким направлениям путем создания:

- принципиально новых процессов получения традиционных видов продукции без образования отходов;
- бессточных технологических производств на основе рекуперационных методов очистки сточных вод;
- производств, использующих отходы как вторичные материальные ресурсы;
- территориально-промышленных комплексов с замкнутой структурой материальных потоков сырья и отходов внутри комплексов с минимумом выбросов в окружающую среду.

Однако образование побочных продуктов производства – процесс неизбежный и задача заключается в том, чтобы по возможности снизить их объемы и не допустить попадания в окружающую среду. Все побочные продукты в зависимости от их агрегатного состояния могут быть сведены в три группы: твердые, жидкие (производственные сточные воды) и пылегазовые выбросы. В зависимости от их агрегатного состояния по-разному решаются и вопросы по защите окружающей среды от их влияния.

К числу наиболее распространенных видов твердых отходов относится стекольный бой. Его обычно вводят в шихту в количестве до 20%.Это позволяет не только уменьшить объем отходов и снизить расход природных ресурсов, но и сократить расход энергии на производство стекла. Другим направлением использования стекольного боя является получение новых материалов, например, путем наполнения смол или цемента измельченным стеклом. Из таких материалов изготовляют панели, фланцы для труб, покрытия для пола.

Сточные воды керамического и стекольного производств загрязнены как взвешенными частицами, так и растворенными веществами. Например, в сточных водах составных цехов стекольных заводов содержится песок, сода, мыло, глинистые вещества; в сточных водах производства листового стекла – стеклянная крошка, абразивные материалы; производства стекловолокна – следы органических смол, в сточных водах производств сортовой посуды содержится фтор.

Защита водных источников от загрязнений обеспечивается сокращением потребления воды, уменьшением сброса сточных вод в водоемы, созданием замкнутых систем водоснабжения, исключающих сброс сточных вод и многократное применение воды с извлечением и переработкой всех примесей. В замкнутых оборотных системах предусматривается охлаждение воды или ее очистка.

Для удаления грубодисперсных загрязнений сточную воду процеживают через сита. Песок и другие минеральные частицы выделяют осаждением в песколовках, в которых сточная вода движется со скоростью 0,15–0,3 м/с. При этом 65–70% частиц песка, содержащихся в сточных водах, осаждается под действием силы тяжести. Для удаления тонкодисперсных взвешенных частиц к сточным водам добавляют химические реагенты, которые способствуют коагуляции и выпадению нерастворимых коллоидных веществ. Для коагуляции сточных вод, загрязненных глиной, в качестве коагулянта применяют сернокислый алюминий с подщелачиванием известью. Для интенсификации процесса образования хлопьев гидроксидов алюминия добавляют флокулянты (полиакриламид). Коагулированные хлопья отделяются в гидроциклонах или на фильтрах.

Особую сложность представляет очистка сточных вод, содержащих токсичные соединения. Так, при производстве хрусталя в сточные воды попадают свинец, плавиковая, кремнефтористая, серная кислоты и их соли. Для очистки сточных вод от этих соединений используют реагентные, сорбционные и ионообменные методы. Для сорбции фтора применяют активированный уголь и свежевыделенные осадки гидроксида магния и фосфата кальция. Для ионного обмена пригодны сильноосновные аниониты, гидроксилапатит и др. Однако в большинстве случаев фторсодержащие соли нейтрализуют суспензией мела или гидроксидом каль-

ция. В результате соединения фтора переходят в труднорастворимый фторид кальция. После осаждения осадок обезвоживают на вакуум-фильтре и направляют в шламонакопитель.

Источником загрязнения воздушной среды прежде всего является сжигаемое топливо. При неполном его сжигании выделяется CO, а при использовании сернистого мазута – оксиды серы.

Наиболее опасные газовые выделения связаны со стекольным производством. Применение фторидов для ускорения варки и глушения стекла способствует выделению фтористых соединений в газовую фазу. В отходящие газы поступает 33–50% введенного в шихту фтора. Фтористые соединения выделяются также при химической полировке хрусталя. Для устранения выбросов фтора в окружающую среду заменяют фтористое сырье бесфтористым, а газовое и жидкое топливо электроэнергией; также применяют сухую или мокрую очистку отходящих газов. Мокрые методы более эффективны. Фтористые соединения улавливаются водой или щелочными растворами. Степень очистки в пенных адсорберах – 96–98%.

Основной загрязняющий фактор в воздействии силикатной промышленности на окружающую среду – это пыль, возникающая при приготовлении сырьевых смесей, дозировании, перемешивании, тонком измельчении и особенно сушке и обжиге сыпучих материалов. Пыль силикатных производств имеет высокую дисперсность (количество частиц менее 5 мкм доходит до 60%) и содержит значительное количество свободного оксида кремния.

В то же время, например, при производстве кирпича пылевыделение в смесеприготовительном отделении в 12–15 раз превышает допустимые нормы. Даже на участках погрузки и разгрузки кирпича запыленность в 2–3 раза выше допустимых концентраций. Причины повышенного загрязнения воздуха – отсутствие надежной герметизации технологического оборудования, местных отсосов, вакуумной пылеуборки, эффективной общеобменной вентиляции. Поэтому транспортирующие средства для пылящих кусковых и порошкообразных материалов и пылящее оборудование должны устанавливаться в герметически закрытых кожухах. На всех участках пыления должен быть предусмотрен отсос воздуха и его очистка перед выбросом в атмосферу. В каждом производстве существуют и свои специфические способы уменьшения пылевыделения. Например, в стекольном производстве увлажняют шихту водой, содержащей ПАВ, или гранулируют шихту, переходят на варку стекла в электропечах и т.д.

Во многих технологических процессах пылевыделение и пылевынос – явления неизбежные. Аспирационный воздух в сырьевых или цементных мельницах увлекает за собой тонкомолотые частицы. Горячие газы, просасываемые через сушильный барабан, также уносят образующуюся пыль. Особенно мощный источник пылевыделения – цементные вращающиеся печи. Пылевынос в печах сухого способа – 25–30%, мокрого способа – 10–20%. Пылевынос не означает пылеунос, так как такое пылевыделяющее оборудование в обязательном порядке оборудуется системами пылеочистки, позволяющими снизить безвозвратный пылеунос для печей до 1%, мельниц – до 0,5%. Применяют разнообразные типы пылеуловителей, принцип действия которых основан на использовании гравитационных, инерционных и электростатических сил. Выбор пылеулавливающих аппаратов определяется в первую очередь их эффективностью. Как правило, в одном аппарате невозможно добиться полной очистки воздуха или горячих газов от пыли. Очистку технологических пылегазовых смесей производят в несколько стадий. Чаще всего применяют пылеосадительные камеры (грубая очистка), сухие и мокрые циклонные аппараты (первая ступень очистки), тканевые рукавные фильтры и электрофильтры (окончательная очистка).

Пылеосадительные камеры (рис. 8.1 а) – простейшие устройства для улавливания пыли. Чтобы снизить скорость движения газов до 0,1–0,2 м/с, они должны иметь достаточно большие размеры. Запыленный воздух просасывается через камеру, и вследствие уменьшения скорости воздушного потока пыль оседает под действием силы тяжести. Ее удаляют периодически или непрерывно при помощи разгружателей. Используют пылеосадительные камеры главным образом для очистки отходящих газов вращающихся печей. У мельниц роль пылеосадительной камеры выполняет аспирационная шахта (рис. 8.1 б). Такие устройства улавливают только наиболее грубодисперсную пыль. Коэффициент очистки газа от тонкой пыли не превышает 10–15%.

Циклоны (рис. 8.1 в) используют для очистки газов от пыли с частицами размером более 6 мкм. Поступающий в циклон запыленный газ, проходя по спирали, приобретает вихревое движение. Частицы пыли отбрасываются к стенкам, ссыпаются в коническую часть и удаляются через патрубок. Очищенный газ выходит из циклона через верхний патрубок. Степень очистки газа в циклоне достигает 90–97%.

Электрофильтры (рис.8.1 д) улавливают частицы от 0,1 до 100 мкм. Принцип очистки газа в нем основан на приобретении взвешенными газами электрических зарядов под действием электрического поля высокого напряжения (до 105 В).Заряженные частицы перемещаются в воздушном потоке к электроду противопо-

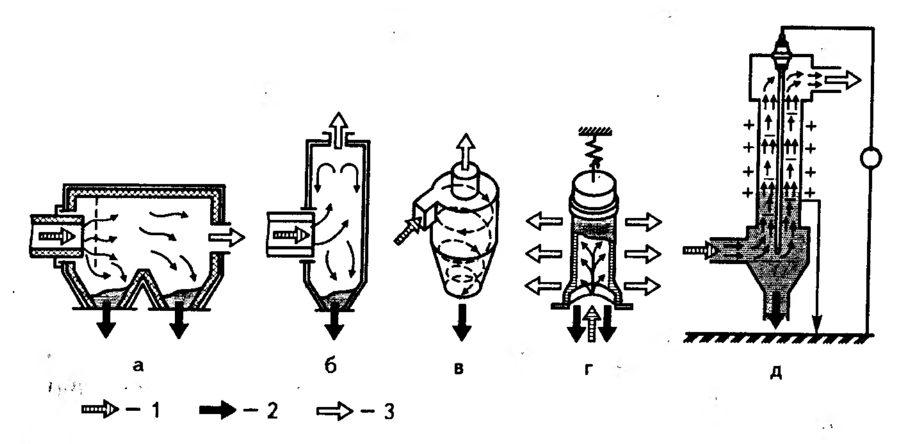


Рис. 8.1. Схемы пылеулавливания: а – в пылеосадительных камерах; б– в аспирационных шахтах; в – в циклонах; г – в рукавных фильтрах; д – в электрофильтрах ;1 – запыленный пылевоздушный поток; 2 – пыль; 3 – очищенный воздух (газ)

ложного знака, оседают на нем, периодически стряхиваются и удаляются. В оптимальных условиях степень очистки газов в электрофильтрах превышает 99%. Электрофильтры имеют большую производительность, небольшое гидравлическое сопротивление и способны очищать газы при высоких температурах. Среди недостатков электрофильтров следует отметить значительные капитальные затраты, потребность в значительных производственных площадях, высокую чувствительность к изменениям параметров процесса, ограничения в применении по удельному электрическому сопротивлению частиц и влажности газов.

Действие рукавных тканевых фильтров (рис.8.1 г) основано на том, что газ профильтровывается через тонкие ячейки ткани, а частицы пыли задерживаются на ее поверхности. Тканевые фильтры обладают высокой эффективностью, которая практически не зависит от вида пыли, ее химического и гранулометрического состава. Они способны улавливать частицы размером до 0,01 мкм. В фильтрах применяют различные тканевые материалы. Новым направлением является использование электростатически заряженных волокон. Газ сначала проходит через коронируюшие отрицательно заряженные электроды, где частицы пыли заряжаются, а затем осаждаются на волокнах полотна. Степень очистки в таких фильтрах достигает 99,9%.

Литература

Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980.

Берней И.И., Колбасов В.М. Технология асбестоцементных изделий. – М.: Стройиздат, 1987.

Дудеров И.Г., Матвеев Г.М., Суханова В.Б. Общая технология силикатов. – М.: Стройиздат, 1987.

Колбасов В.М., Леонов И.И., Сулименко Л.М. Технология вяжущих материалов. – М.: Стройиздат, 1987.

Комар А.Г., Баженов Ю.М., Сулименко Л.М. Технология производства строительных материалов. – М.: Высшая школа, 1990.

Полляк В.В., Саркисов П.Д., Солинов В.Ф., Царицин М.А. Технология строительного и технического стекла и шлакоситаллов. – М.: Стройиздат, 1983.

Рабухин А.И. Основы технологии керамики и огнеупоров. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2001.

Сулименко Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий их основе. – М.: Высшая школа, 2000.

Сулименко Л.М., Савельев В.Г., Тихомирова И.Н. Основы технологии вяжущих материалов. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2001.

Сулименко Л.М., Тихомирова И.Н. Основы технологии тугоплавких неметаллических силикатных материалов. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2000.

Химическая технология керамики/Под редакцией Гузмана И.Я. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003.

Учебное издание

ОБЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

Учебник

Редактор *Б.И. Штейман*
Корректор *Э.Б. Прудникова*
Компьютерная верстка *Н.Н. Пряхина*

ЛР № 070824 от 21.01.93

Сдано в набор 11.02.2004. Подпнсано в печать 16.07.2004.
Формат 60×90/16. Бумага тнпографская №2. Гарнитура *Newton*.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,0. Уч.-нзд. л. 21,12.
Тираж 2000 экз. Заказ № 0409320.

Издательский Дом «ИНФРА-М»
127214, Москва, Дмитровское ш., 107.
Тел.: (095) 485-71-77.
Факс: (095) 485-53-18.
E-mail: books@infra-m.ru
http://www.infra-m.ru

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленных диапозитивов
в ОАО «Ярославский полиграфкомбинат»
150049, Ярославль, ул. Свободы, 97.